“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书　14

热分析动力学

（第二版）

胡荣祖　高胜利　赵凤起　史启祯　张同来　张建军　主编

科学出版社
北　京

内 容 简 介

本书以热分析动力学方程为主线，汇集了近 60 年来国内外热分析动力学研究的学术成果. 全书内容共 13 章. 首先，回顾了热分析动力学理论、方法和技术；两类动力学方程和三类温度积分式的数学推导. 其次，系统地总结了近 60 年发展起来的用微、积分法处理热分析曲线的成果. 第三，涉及最概然机理函数的推断；动力学补偿效应；非线性等转化率的微、积分法. 第四，阐述了一级及经验级数自催化分解反应动力学参数的数值模拟；诱导温度与诱导时间的关系；等温热分析曲线分析法；等温和非等温结晶过程 DSC 曲线分析法. 第五，扼要地论述了非等温条件下热爆炸临界温度和临界温升速率的估算方法. 书中还编入 143 道源自最新文献的习题，书末附有简明答案.

本书可作为高等学校物理化学、分析化学、物理无机化学、物理有机化学、高分子物理化学、材料学专业的硕士、博士研究生的教材，也可供科研院所、生产部门的科技工作者及热分析专业技术人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

热分析动力学/胡荣祖等主编. —2 版. —北京：科学出版社，2008
(现代化学基础丛书；14/朱清时主编)
ISBN 978-7-03-020207-9

Ⅰ.热… Ⅱ.①胡… Ⅲ.热分析-反应动力学 Ⅳ.O643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 004619 号

责任编辑：杨 震 周 强／责任校对：钟 洋
责任印制：钱玉芬／封面设计：王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2001 年 8 月第 1 版 开本：B5(720×1000)
2008 年 1 月第 2 版 印张：29 1/4
2008 年 1 月第 2 次印刷 字数：558 000
印数：1 501—4 500

定价：68.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈明辉〉)

本教材为西北大学研究生创新教育资助项目

《热分析动力学》（第二版）

编 委 会

主　编　胡荣祖　高胜利　赵凤起　史启祯
　　　　张同来　张建军

副主编　杨正权　郭鹏江　高红旭　宋纪蓉
　　　　陈三平　宁斌科

编　委　马海霞　赵宏安　张　海　陈栋华　江劲勇
　　　　路桂娥　仪建华　徐司雨　夏志明　张教强
　　　　孟子晖　李　楠　刘金河　谢　怡　杨得锁
　　　　刘　蓉

《热分析动力学》（第一版）

编 委 会

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表"自然哲学的数学原理"的1687年作为近代科学的诞生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长；知识产生更多的知识，力量导致更大的力量. 特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速.

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大. 从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为"化学农业时代". 不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域. 化学家们对在分子层次上的物质结构和"态-态化学"、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入.

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染. 以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起.

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展. 一是在20世纪迅速发展在惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的"绿色化"，即使整个化学从"粗放型"向"集约型"转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境.

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》. 丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性. 丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用.

朱清时

第二版序

本书自 2001 年第一版发行以来, 受到适用本书的兄弟院校和科研院所的硕士、博士研究生的广泛支持和欢迎, 有不少院校将其作为教材使用. 由于当时是为召开全国热分析动力学和热动力学研讨会而准备的, 印数有限, 以至于出现脱销现象. 鉴于本书在教学和科研中的积极影响, 科学出版社杨震先生积极推荐本书作为高等院校研究生教材出版第二版, 并列入“十一五”国家重点图书出版规划项目“现代化学基础丛书”中, 仍由科学出版社出版.

在这几年的教学、科研实践中, 我们一方面认真收集读者的反馈信息, 一方面紧跟国际热分析动力学发展动向, 不断总结经验, 作为本次修订的重要依据.

本书仍保持第一版学术著作的特色, 将内容扩充为 13 章. 非线性等转化率的微、积分法, 在核实其他热分析法所得表观活化能中应用日益广泛, 新编为第 8 章; 原书第 8 章改为第 12 章; 含能材料放热分解反应体系热爆炸临界温升速率的估算方法, 在热危险性定量评估方面扮演重要角色, 希望研究生有所了解, 新编为第 13 章; 经验级数自催化分解反应动力学参数的数值模拟与等温和非等温结晶过程 DSC 曲线分析法分别并入原书第 9 章和第 11 章; 怎样从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数列为附录 II.

为了巩固、加深所学理论知识, 引发新思想, 拓展视野, 触类旁通, 培养科学思维方法和分析问题、解决问题的能力, 各章均附有源自最新文献而编的习题, 书末附有简明参考答案, 供师生参考.

6 年来, 不少从事热分析动力学研究的师生和读者对本书提出不少建设性的意见, 对本书给予很大支持和爱护, 编者表示衷心的感谢.

在本书再版之际, 我们深切怀念原书第 1 章的撰写者、苏州大学分析测试中心教授、中国化学会化学热力学热分析专业委员会委员、*Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 刊物顾问编委 —— 陆振荣先生.

本书第二版作为研究生推荐教材, 是作为西北大学研究生创新教育资助项目完成的, 该资助项目是西北大学“211 工程”建设公共服务体系项目的子项目之一. 同时, 本书也得到化学基地出版基金的资助, 在此一并表示深深的感谢.

限于编者的水平, 书中取材不当、叙述不清、甚至错误在所难免. 希望读者指出, 以便再版时得以更正.

胡荣祖　高胜利　赵凤起　史启祯　张同来　张建军

2007 年 4 月于西北大学化学楼

第一版序

热分析动力学的研究目的在于定量表征反应 (或相变) 过程, 确定其遵循的最概然机理函数 $f(\alpha)$, 求出动力学参数 E 和 A, 算出速率常数 k, 提出模拟 TA 曲线的反应速率 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 表达式, 为新型材料稳定性和配伍性的评定, 有效使用寿命和最佳生产工艺条件的确定, 反应过程速率的定量描述和机理的推断, 石油和含能材料等易燃易爆物质危险性的评定, 以及自发火温度、热爆炸临界温度的计算和燃烧初始阶段的定量描述等提供科学依据.

本书的写作始于 1999 年, 当时高胜利教授和我拟定 2000 年后在西北大学化学系开设热分析动力学课, 本书的前一部分就是为了教学的需要而编写的, 其素材源自西北大学和中国工程物理研究院联合开发项目《热分析动力学参数计算机程序的开发和应用》的研究报告和编著者从事热分析动力学研究的演算笔记. 由于编著者们一直从事热分析理论及其应用研究, 曾在该领域获省部级科技进步一、二等奖和多项省级自然科学优秀论文奖, 所以这方面的科研成果就构成了书的后一部分和前一部分的若干章节.

本书分十一章, 以热分析动力学方程为主线贯穿全书, 分别就：[1] 热分析动力学的理论、方法和技术；[2] 动力学方程的数学推导；[3] 最概然机理函数的推断；[4] 动力学补偿效应；[5] 动力学参数和 TA 曲线的数值模拟；[6] 单一非等温 TA 曲线同时求解 4 个或 4 个以上动力学参数的数值方法；[7] 等温热分析曲线的分析法等作一些论及, 并未企图对热分析动力学作全面的介绍.

第一章引自《无机化学学报》, 14(2)(1998)119—126. 在编写本书时, 原作者陆振荣教授又作了大量的修改和补充. 限于篇幅, 本章中许多基本上只有历史意义的文献或为读者熟知的文献在文中均只随作者注其年份.

为了便于读者尽快求知, 释疑, 引据, 并了解我国学者的工作, 书中对理论模型作了尽可能详细的数学推导, 专门强调了我国学者的贡献, 如叶素, 冉全印, 袁军, 冯仰婕, 邹文樵关于温度积分近似式的改进工作, 潘云祥关于双外推法确定 E 和 $f(\alpha)$ 的工作, 李靖华、张柱恩、成庆堂和席国喜关于三步判断法推断反应过程机理函数的工作等.

我与西安近代化学研究所的杨正权教授, 曾进行过成功而愉快的合作, 书中包含了这部分合作成果, 在本研究方向先后获得博士学位的张同来、宋纪蓉、宁斌科和张教强等同志, 以及先后获得硕士学位的杨得锁、谢怡、李楠、刘蓉、孟子晖和刘金河等同志, 都在热分析动力学研究工作中取得一定成绩, 对本书的问世做出了

重要贡献, 在此向他们表示感谢.

本书编委成员中绝大多数是从事热分析科研工作的大学教师、研究人员和具有硕士、博士学位的青年科技工作者, 我们期望他们在该领域取得优异成绩. 本书内容的充实、完善、再版任务就落在他们肩上, 我们期望这一天的到来.

本书能够顺利问世应感谢西北大学教材出版基金的资助和科学出版社的编辑同志们, 他们为此付出了辛勤的劳动.

最后, 编著者们十分殷切期望这本书问世后能得到来自同行们的批评与帮助.

胡荣祖

2001 年 3 月于西北大学化学楼

符号和缩写说明

A—— 指前因子

A_{app}—— 表观指前因子

$a(\alpha)$—— 调节函数

α—— 反应分数

α_{p}—— 反应速率极大值时 (即 DTG、DTA 或 DSC 曲线的峰值处) 的反应分数

$\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty}$——$Z(\alpha)$ 函数极大值和 $u \to \infty$ 时的反应分数

α_{M}——$y(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 函数极大值时的反应分数

β—— 线性加热速率

CRTA—— 控制转化速率热分析

DSC—— 差示扫描量热法

DTA—— 差热分析法

DTG—— 微分热重法

MDSC—— 调制 DSC

TG—— 热重法

E—— 活化能

E_{app}—— 表观活化能

$f(\alpha)$—— 微分机理函数

$f'(\alpha)$——$\mathrm{d}f(\alpha)/\mathrm{d}\alpha$

$f''(\alpha)$——$\mathrm{d}f'(\alpha)/\mathrm{d}\alpha$

FC 法 ——Freeman-Carroll 法

FWO 法 ——Flynn-Wall-Ozawa 法

$G(\alpha)$—— 积分机理函数, $\left[\int \mathrm{d}\alpha/f(\alpha)\right]$

h—— 峰高

$h(\alpha)$—— 真实动力学机理函数, $h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha)$

H_0——DSC 曲线下的焓值

H_t——t 时内 DSC 曲线下的焓值

HiT—— 高温端半峰宽

$k_{\mathrm{H\text{-}E}}$——Harcourt-Esson 速率常数, $k_{\mathrm{H\text{-}E}} = CT^m$

k——Arrhenius 速率常数, $k = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$

k_{iso}—— 等动力学速率常数

KAS 法 ——Kissinger-Akahira-Sunose 法
KCE—— 动力学补偿效应
LoT—— 低温端半峰宽
m_{s}—— 试样质量
m, n, k—— 经验机理函数幂指数 $f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$
n_{app}—— 表观反应级数
$P(u)$—— 温度积分, $P(u)=\displaystyle\int_{\infty}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u, \quad u=\frac{E}{RT}$
P_{A}——Agrawal $P(u)$ 表达式
$P_{\mathrm{G}}(u)$——Gorbatchev $P(u)$ 表达式
$P_{\mathrm{CR}}(u)$——Coats-Redfern $P(u)$ 表达式
$P_{\mathrm{LB}}(u)$——Lee-Beck $P(u)$ 表达式
P_{L}——Li Chung-Hsiung $P(u)$ 表达式
P_{GLB}——Gorbatchev-Lee-Beck $P(u)$ 表达式
$P_{\mathrm{Z}}(u)$——Zsakó $P(u)$ 表达式
R—— 摩尔气体常量
S_{t}——t 时内 TA 曲线下的面积
S_{∞}——DSC、DTG、DTA、MDSC 曲线下的总面积
TA—— 热分析
T—— 温度
T_{S}—— 试样温度
T_{r}—— 参比物温度
T_0——TA 曲线开始偏离基线时的温度
T_{e}—— 外推始点温度
T_{p}—— 峰顶温度
$T_{0.5}$——α=0.5 时的温度
t—— 时间
$t_{0.5}$——α=0.5 时的时间
T_{f}—— 终止温度
T_0-T_{f}—— 反应区间
T_{iso}—— 等动力学温度
V-FWO 法 —— 变异的 Flynn-Wall-Ozawa 法
$y(\alpha)$—— 由 $y(\alpha)=(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)$ 定义的函数
$Z(\alpha)$—— 由 $Z(\alpha)=\pi(u)(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)T/\beta$ 定义的函数
$\pi(u)$—— 由 $\pi(u)=u\mathrm{e}^u p(u)$ 定义的函数

目　　录

第 1 章　热分析动力学概论

1.1　引　　言

尽管用热分析方法研究物质反应动力学的最早工作可以追溯到 20 世纪 20 年代, 但是作为一种系统的方法, 它的真正建立和发展主要还是在 50 年代 [1,2]. 一方面, 为了满足当时应用方面的需要, 如随着科学技术的迅速发展, 尤其是航天技术的兴起, 需要有一种有效的方法评估高分子材料的热稳定性和使用寿命等；另一方面, 热分析技术的日臻成熟和热分析仪的商品化为实验的开展创造了条件, 再加上计算机技术的发展使繁复的数据处理成为可能. 热分析技术的出现使人们可以在变温 (或等温), 通常是线性升温条件下对固体物质的反应 (包括物理变化等) 动力学进行研究, 形成了一种 “非等温动力学”(non-isothermal kinetics)[1,3] 的分支. 由于它被认为较之传统的等温法 (iso-thermal) 有许多优点 [4]：一条非等温的热分析曲线即可包含并代替多条等温曲线的信息和作用, 使分析快速简便；再加上严格的等温实验实际上也很难实现 (尤其是反应开始时), 因此它已逐渐成为热分析动力学 (TAK) 的核心, 40 多年来在各个方面有很大的发展 [1], 被广泛地应用在各个领域之中. 例如, 研究无机物质的脱水、分解、降解 (如氧化降解) 和配合物的解离；金属的相变和金属的玻璃晶化；石油的高温裂解和煤的热裂解；高聚物的聚合、固化、结晶、降解等诸多过程的机理和变化速率, 从而能确定如高聚物等材料的使用寿命和热稳定性、药物的稳定性；评定石油和含能材料等易爆易燃物质的危险性等；热分析动力学获得的结果还可以作为工业生产中反应器的设计和最佳工艺条件评定的重要参数 [4~7].

但是, 由于在非等温法研究非均相体系的 TAK 中, 基本上沿用了等温、均相体系的动力学理论和方程, 其适用性和所得结果的可靠性一直是个有争议的问题 [1~3,8~10]. 长期以来, 大量的用这种方法研究的成果和一些有关的评论文章几乎同时出现在该领域的学术刊物中. 国际热分析协会 (ICTA, 现为国际热分析和量热学协会 ICTAC) 在 1985 年专门成立了 “动力学分会”(Kinetic Committee), 致力于研究 TAK 的有关问题, 为促进该领域情况的交流和理论、方法的完善起到很大作用 [1,11,12]. 本章拟就 TAK 在理论、方法和技术方面的历史和发展给予简要回顾, 并着重介绍一些存在问题和最近几年中出现的新的分析方法和技术.

1.2　热分析动力学理论

1.2.1　动力学方程

研究化学反应动力学的工作始于 19 世纪后期, 从 Wilhelmy 发现蔗糖在酸性条件下的转化速率与剩余蔗糖量成正比这一事实而建立的起始动力学方程, 到 Guldberg 和 Waage 正式提出的质量作用定律 (law of mass action)；从 van't Hoff 提出的反应级数概念到 Arrhenius 等各种速率常数关系式的出现, 描述在等温条件下的均相反应的动力学方程在 19 世纪末基本完成 [13]：

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=k(T)f(c) \tag{1-1}$$

式中, c 为产物的浓度；t 为时间；$k(T)$ 为速率常数的温度关系式 (temperature dependence of rate constants, 以下简称速率常数)；$f(c)$ 为反应机理函数, 在均相反应中一般都用 $f(c)=(1-c)^n$ 的反应级数形式来表示反应机理.

在热分析法研究非等温条件下的非均相反应时, 基本上沿用了上述等温均相反应的动力学方程, 只做了一些调整以适应新体系的需要.

(1) 从均相到非均相. 用动力学的基本概念研究非均相反应 (heterogeneous reaction) 或固态反应 (solid state reaction) 始于 20 世纪初. 由于在均相体系中的浓度 (c) 概念在非均相体系中已不再适用, 因而用 α 进行了代替, α 是反应物向产物转化的百分数, 表示在非均相体系中反应进展的程度. 此外, 鉴于非均相反应的复杂性, 从 20 世纪 30 年代起建立了许多不同的动力学模式函数 $f(\alpha)$, 来代替反映均相反应机理的反应级数表达式.

(2) 从等温到非等温. 早期的动力学研究工作都是在等温情况下进行的, 到 20 世纪初开始采用非等温法跟踪非均相反应速率的尝试 [13]. 但是, 用这种方法获得的结果来进行动力学的评价则直到 20 世纪 30 年代才开始, 热分析技术的广泛应用无疑在促进非等温动力学的发展中起到很大的作用. 由于它常采用等速升温的方法, 即升温速率 $\beta=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 是个常数, 因此 Vallet 提出在动力学方程中进行 $\mathrm{d}t=\mathrm{d}T/\beta$ 的置换 [2].

于是, 经过转换后的非等温、非均相反应的动力学方程就成为以下的形式：

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=k(T)f(c)\xrightarrow[\beta=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t]{c\to\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{1}{\beta}\right)k(T)f(\alpha) \tag{1-2}$$

式中, β 为升温速率 (一般为常数)；α 为转化百分率.

1.2.2　速率常数

动力学方程中的速率常数 k 与温度有非常密切的关系. 有趣的是, 这些关系式几乎同时是在 19 世纪末由 Arrhenius 和 van't Hoff 等提出的. 有关它们的形式、提出者及年代可参见表 1-1[14].

表 1-1　各种反应速率常数表达式

$\mathrm{d}(\ln k)/\mathrm{d}T$	k	提出者	年份
C	$A_0\exp(CT)$	Berthelot/Hood	1862/1885
$\frac{B}{T}$	A_0T^B	Harcourt-Esson	1895
$\frac{A}{T^2}$	$A_0\exp\left(-\frac{A}{T}\right)$	Arrhenius	1889
$\frac{A+BT}{T^2}$	$A_0T^B\exp\left(-\frac{A}{T}\right)$	Kooij	1893
$\frac{A+CT^2}{T^2}$	$A_0\exp(CT)\exp\left(-\frac{A}{T}\right)$	van't Hoff	1899
$\frac{BT+CT^2}{T^2}$	$A_0T^B\exp(CT)$		
$\frac{A+BT+CT^2}{T^2}$	$A_0T^B\exp(CT)\exp\left(-\frac{A}{T}\right)$	van't Hoff	1899
$\frac{a}{(T+b)^2}$	$A_0\exp\left(-\frac{a}{T+b}\right)$	Vogel/Fulcher/Tammann/ Williams-Landel-Ferry	1921/1925/1926/1955

在这些关系式中, 有些一开始是纯粹的经验公式. 其中 Arrhenius 通过模拟平衡常数–温度关系式的形式提出的速率常数–温度关系式最为常用：

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{1-3}$$

式中, A 为指前因子；E 为活化能；R 为摩尔气体常量；T 为热力学温度. 式 (1-3) 在均相反应中几乎能适用于所有的基元反应和大多数复杂反应, 式中两个重要参数的物理意义分别由碰撞理论 (collision theory) 和建立在统计力学、量子力学和物质结构之上的活化络合物理论 (activated-complex theory) 所诠释. 在非均相体系的反应动力学方程中它也被原封不动地引入 (但是近年来, Dollimore 等已用 Harcourt-Esson 关系式进行了研究固体反应动力学的尝试 [15]).

将式 (1-3) 代入式 (1-2), 可分别得到非均相体系在等温与非等温条件下的两个常用动力学方程式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \qquad (\text{等温}) \tag{1-4}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{A}{\beta}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \quad (\text{非等温}) \tag{1-5}$$

动力学研究的目的就在于求解出能描述某反应的上述方程中的 “动力学三因子”(kinetic triplet) E、A 和 $f(\alpha)$[8,16].

1.2.3　动力学模式 (机理) 函数

1. *传统的动力学模式函数*

动力学模式函数表示了物质反应速率与 α 之间所遵循的某种函数关系, 代表了反应的机理, 直接决定了 TA 曲线的形状, 它的相应积分形式被定义为

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \mathrm{d}(\alpha)/f(\alpha) \tag{1-6}$$

如前所述, 在非均相反应中所用的传统的动力学模式函数是鉴于均相反应中反应级数形式已无法描述非均相体系的复杂性而提出的. 建立这些模式函数的尝试开始于 20 世纪 20 年代的后期 [13]. MacDonald-Hinshelwood 于 1925 年提出了在固体分解过程中产物核形成和生长 (formation and growth of nuclei) 的概念, 这一概念也引起了其他模式函数的建立. 此后, 随着实验事实的逐渐累积, 导致了 20 世纪 30 年代后期和 40 年代的动力学模式函数的迅速发展. 有关动力学模式函数的系统介绍最早可见 Jacobs-Tompkins 的专著, 此后 Brown-Dollimore-Galway[17] 和 Šesták[18] 的著述也有过总结, 而最新的有关综述当为 Galway-Brown 在 1999 年出版的专著 [19]. 这些动力学模式函数都是设想固相反应中, 在反应物和产物的界面上存在有一个局部的反应活性区域, 而反应进程则由这一界面的推进来进行表征, 再按照控制反应速率的各种关键步骤, 如产物晶核的形成和生长、相界面反应或是产物气体的扩散等分别推导出来的 [17,18]. 在推导过程中假设反应物颗粒具有规整的几何形状和各向同性的反应活性. 表 1-2 列出了一些常用的 $f(\alpha)$ 及其相应的 $G(\alpha)$ 形式 [20].

表 1-2　常用固态反应动力学模式函数

模式	符号	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$
成核与生长 (JMA)	Am	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/(1-m)}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
相界面反应	Rn	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$
一维扩散	D1	$\dfrac{1}{2\alpha}$	α^2
二维扩散	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
三维扩散 (Jander)	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/\{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]\}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
三维扩散 (Ginstring-Brounshtein)	D4	$3/\{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]\}$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

尽管这些动力学模式函数能对许多固态物质的反应过程做出基本描述, 但是由于非均相反应本身的复杂性 [11], 加上实际样品颗粒几何形状的非规整性和堆积的非规则性, 以及反应物质物理化学性质的多变性等 [20,21], 常常会出现实际的 TA 曲线与理想机理不相符合的情况 [22,23]. 例如, D3 模式就是假设具有规整立方体或球状的样品颗粒在反应过程中, 反应界面沿着三维方向由外向内各向同性地等速推进. 但是, 近年来用扫描电子显微镜 (SEM) 等技术对一些金属盐类的分解和脱水过程进行直接跟踪观察的结果证明实际情况并非如此 [11,22], 这就出现了一个如何让模式函数能体现这种偏离的问题. 另外, 近年来对于一些经典的动力学模式函数本身的使用条件及解释等也进行了新的讨论 [24,25].

2. 经验模式函数和调节模式函数

动力学模式函数的正确与否对参数 E 和 A 的影响很大 [22,26], 因此, 人们开始寻求与实际情况更为相符的动力学模式函数, 以便改善所获结果的可靠性. 其中, Šesták 提出在理想模式函数 $f(\alpha)$ 上引入一个 "调节函数" (accomodation function)[27] $a(\alpha)$ 来代表真实的动力学模式函数 $h(\alpha)$, 即

$$h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha) \tag{1-7}$$

使之能尽可能地接近于真实的反应动力学行为. 最简单的 $h(\alpha)$ 形式是在表 1-2 中的理想模式 $f(\alpha)$ 的表达式中引入分数指数 N 代替原来的整数指数 n[20,28]. 例如, Koga-Tanaka[22] 对相界面反应、核形成和生长反应机理的模式函数指数的分数形式进行了探讨; Ozao-Ochiai[29] 通过假设在时间 t 时, 反应物体积的收缩速率与被扩散物质的量的比例关系以及沿着扩散方向的浓度梯度保持为常数, 探讨了扩散模式函数的分数指数表达式, 最近又由 Koga-Malek 做了进一步的研究 [30]. 在这些公式中的 N 被理解为广义的 "分数线度" (fractional dimension)[29]. 经过调节后的 $f(\alpha)$ 与实测 TA 曲线的拟合度及由此得到的结果大为改善, 并为等温动力学处理结果所证实和显微技术直接观察的结果所支持 [22]. 对于更复杂的体系, 可用 Šesták 和 Berggren[16] 提出、后经 Gorbatchev[31] 进一步简化的经验模式函数:

$$h(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \tag{1-8}$$

式 (1-8) 在文献中被正式称为 SB(m, n) 动力学模式函数 [20,21]. 式 (1-8) 中的 m、n 被称为动力学模式指数, 决定了 TA 曲线的形状. 尽管作为一个经验模式函数的参数, 式中的 m、n 的物理意义不很明确, 但是 Criado 等 [32] 认为式 (1-8) 能更好地描写一些反应过程, 如硝酸镍的分解反应. 此外, 它也尤其适合那些由于样品颗粒性质 (如非球形样品颗粒) 引起的有拖尾延长现象的反应过程 [33]. Lu(陆振荣) 等 [34,35] 在研究铀铣离子和酰胺类系列配合物的热分解时也发现了 SB 模式函数的适用性, 并试着探讨了 m、n 与样品物理状态的关系. 也有人认为该模式函数在扩散

型过程中不太合适 [25]. ICTAC 已呼吁对 Šesták 提出的调节函数和经验模式函数予以重视, 因为它们能较好地对固体动力学过程做出唯象性的描述 [1].

1.2.4 动力学方程的是是非非

如上所述, 由于热分析动力学中所用的动力学方程只是借用了均相等温体系的方程, 并做了一些非均相非等温的修整所成, 它的适用性一直是有疑问的. 这主要体现在以下几个方面：

1. 从等温到非等温

虽然在式 (1-2) 中只是做了一个 $\mathrm{d}t = \mathrm{d}T/\beta$ 的微小修改, 但它却意味着一个具有重要物理意义的承诺, 即反应条件从等温到非等温的改变不会影响反应动力学. 初看起来这似乎很合理, 至少在处理基元反应时是如此. 但对于包含了多个基元步骤的复杂反应来说就并非如此 [2]. 事实上, 由于等温反应动力学至少在方法论上比较成熟, 因此人们乐意用等温测试的结果与非等温测定的结果进行比较或对后者作为校核. 当然, 用两种方法研究所得到的结果一致的反应体系很多, 但是也有许多工作报道了两者处理结果的不一致. MacCallum 和 Tanner 于 1970 年曾试图从理论上解释这种矛盾, 他们通过将转化百分率 α 表达为时间和温度的全微分来进行证明, 但终因在论证过程中的一些不合理而未遂. Vyazovkin-Wight[2] 对此从两个方面做了解释：①由于在动力学分析中采用了迫使实验数据与各种动力学模式计算曲线拟合的方法；②由于等温和非等温的实验体系必须在不同的温度区域中进行, 而固体反应一般都是非基元反应, 其动力学机理容易随温度的变化而变化. 当然, 等温到非等温的转变还引入了一个复杂的数学问题 —— 温度积分 (见 1.3.1 节).

2. 从均相到非均相

非均相体系的反应过程远比均相反应复杂, 除了上述对动力学模式函数要做相应的调整外, 用反应转化率 α 来代替均相反应的浓度 c 是否理想和 Arrhenius 速率温度关系式是否能在非均相体系中继续适用也是一个问题.

(1) α 和 c. 由于热分析是一种测定样品整体物理性质 (能量、质量等) 随温度和时间变化的技术, 因此表征反应进度的 α 也只是一个表观、综合的概念, 如果一个反应实际上包含了多个基元反应, 就无法将这种物理量的变化合理地分解成某个基元反应的贡献 (species-specific)[13], 而固态反应往往是多个基元反应平行、部分重叠或递次发生的过程, 因此这是由非均相反应体系本身的复杂性所决定的. 固体反应的多步骤性早在 20 世纪 20 年代中期就引起了人们的注意. 例如, MacDonald 和 Hinshelwood 于 1925 年首先提出了草酸银热分解反应包含了两种不同的速率过程, 即银核的形成和随之而来的银核的生长过程. Bruzs 于 1926 年提出了碳酸钴的热分解不是一个简单的基元反应, 而是由两个连续反应所组成. 进一步的研究发现, 甚至是产物核的形成和生长这两步本身也是由多步过程组成的. 最早揭示这一现象

的是 Bagdassarian 于 1945 年和 Erofeev 于 1946 年, 后来由 Allnatt 和 Jacobs 于 1968 年进行了总结. 近年来, 人们对非均相反应的复杂本质有了更进一步的认识.

(2) Arrhenius 速率常数的适用性. 由均相等温反应体系中提出的 Arrhenius 速率常数表达式在非均相非等温体系中是否能适用, 一直是个令人关注的焦点. Bruzs 于 1926 年最早将该关系式使用在非均相体系中, 他研究了 $CoCO_3$ 和 $ZnCO_3$ 的热分解反应活化能, 此后, Polanyi-Wigner 于 1928 年、Bradley 于 1931 年和 1956 年、Topley 于 1932 年、Shannon 于 1964 年、Cordes 于 1968 年, 一直到 Galwey-Brown 于 1995 年都在他们从事的非均相反应动力学中比较成功地应用了这一速率常数公式. 事实上, 一些固体的热分解反应能很好地用过渡络合物的理论来进行解释, 而这本身就是 Arrhenius 关系式的支持理论之一. 此外, 对于一些像成核和核生长或扩散机理的反应过程, Arrhenius 公式中的活化能概念对它们的解释也显得很成功. 这在 Hanney 主编的*Treatise of Solid State Chemistry* (1975 年) 一书中分别由 Raghavan-Cohen 和 Clare 所撰写的第 5 卷和第 6 卷中得到阐述.

但是, 关于 Arrhenius 关系式中两个重要参数 E 和 A 在非均相体系中的物理意义及其解释的实际问题也确实存在. 例如, 对于同一体系的不同研究结果表明, 所得到的这两个参数往往相差很大. 这除了由于实验条件和数据处理方法等方面的原因外, 确实也是由非均相体系本身的复杂性所造成的, 一个很明显的例子是活化能 E 的问题.

动力学方程式中关于活化能的最早解释是：使反应物中不能反应的非活化 (inactive) 分子激发为能反应的活化 (active) 分子这一过程所需要吸收的能量. 从这个概念上讲, 这是一个只与过程始态、终态有关的热力学量. 因此, Arrhenius 于 1899 年期望 E 在某一指定的反应过程中始终保持为常数. 但是, 几乎在这个概念提出的同时, 它在均相反应中的 “不规范行为”(misbehavior) 就被发现. 最早的例子可能是在 van’t Hoff 的*Etudes de Dynamique Chemique* 一书中提到的氯乙酸钠和氢氧化钠反应, 在这个反应中, 活化能被发现会随温度的变化而变化. 而在以后的非均相体系中, 已经有不少研究表明：活化能还会随反应的进程 α 的变化而变化. 事实上, 由于 Arrhenius 式中的活化能概念完全是针对基元反应而言的, 而对于复杂的非均相反应来说, 实验测得的实际活化能是由各个基元反应步骤及其对整个反应的相对贡献的大小所确定的, 因此在不少非均相反应中, 它应该就是温度或温度和反应程度的函数.

综上所述, 将均相等温反应的动力学方程移植到非均相非等温反应体系的研究就是一个从比较简单的体系向复杂体系转化的过程, 因此, 动力学方程在应用过程中出现的种种疑问正好反映了人们对复杂事物本质的了解在不断深化, 预兆了新体系的动力学理论将会日臻完善. 上述的回顾也是旨在强调在用热分析动力学法研究非均相非等温反应过程中, 要充分认识到其客观存在的复杂性. 事实上, 一些新的观

点和建议也在不断地出现, 如考虑将动力学方程的右端绝对地分为分别只与 T 和 α 有关的两个部分是否妥当 [36]；用其他形式的速率常数, 如温度级数形式来代替 Arrhenius 关系式是否可能 [1]. 另外, 由于动力学补偿效应 (见 1.3.2 节) 的存在, 用上述的 E、A、$f(\alpha)$ 三因子能否唯一地决定一个动力学方程, 是否可用 E、T、α 来代替等 [8].

1.3　热分析动力学方法

1.3.1　等温法和单个扫描速率的非等温法

1. 等温法

在对热分析实验数据进行动力学分析中, 除了主要采用非等温法外, 在不少场合, 也使用等温法. 等温法相对来说比较简单, 根据它的动力学方程：

$$G(\alpha)=\int_0^t A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}t=kt \tag{1-9}$$

一般采取将实验数据与动力学模式相配合的方法 —— 模式配合法 (model fitting method)[2]. 在等温法中, 对于某一简单反应来说, 速率常数 $k(T)$ 是一常数, 所以它与 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 是可以分离的, 于是可以分别通过两步配合来求得动力学三因子：

(1) 在一条等温的 α-t 曲线上选取一组 α、t 值代入用来尝试的 $G(\alpha)$ 式中, 则 $G(\alpha)$-t 图为一直线, 斜率为 k, 选取能令直线线性最佳的 $G(\alpha)$ 为合适的机理函数.

(2) 再用同样的方法在一组不同温度下测得的等温 $G(\alpha)$-t 曲线上得到一组 k 值, 由 $\ln k=-E/RT+\ln A$ 可知, 作 $\ln K$-$1/T$ 图可获一直线, 由其斜率和截距分别可获 E 和 A 值.

2. 单个扫描速率的非等温法

众所周知, 热分析常用的非等温法远比等温法复杂, 现将有关公式总结如下：

微分式
$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T=\left(\frac{1}{\beta}\right)A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{1-10}$$

积分式
$$G(\alpha)=\int_{T_0}^{T}\left(\frac{A}{\beta}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\approx\int_0^T\left(\frac{A}{\beta}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=\left(\frac{AE}{\beta R}\right)P(u) \tag{1-11}$$

式中, $P(u)$ 为温度积分 (temperature integral), 其形式如下：

$$P(u)=\int_\infty^u-\left(\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\right)\mathrm{d}u \tag{1-12}$$

式中, $u = E/RT$. 遗憾的是, $P(u)$ 是不收敛积分, 得不到精确解析式. ICTA 动力学分会主席 Flynn 曾在 1992 年用一句话回顾 30 多年 TAK 的发展为：对上述式 (1-3)、式 (1-10) 和式 (1-12) 的无数种数学处理方法的提出 [1]. 这些方法详见原文及有关综述 [17,18,37], (如 Kissinger-Akahira-Sunose 法, 1957 年；Freeman-Carroll 法, 1958 年；Doyle 法, 1962 年；Horowitz -Metzger 法, 1963 年；Friedman 法, 1964 年；Coats-Redfern 法, 1964 年；Achar–Brindley-Sharp 法, 1966 年；Šatava-Šesták 法, 1971 年；Zsakó 法, 1975 年；Flynn-Wall-Ozawa 法, 1979 年), 它们从数学上可分为式 (1-10) 和式 (1-11) 的微分法和积分法两大类；从操作方式上可分成单个扫描速率法和多重扫描速率法两大类 [37].

单个扫描速率法是通过在同一扫描速率下, 对反应测得的一条 TA 曲线上的数据点进行动力学分析的方法. 这是长期以来热分析动力学的主要数据处理方法. 该方法通过将动力学方程的微分表达式 (1-10) 和积分表达式 (1-11) 进行各种的重排或组合, 最后得到不同形式的线性方程. 然后采用同样的 “模式配合法”, 尝试将各种动力学模式函数的微分式 $f(\alpha)$ 或积分式 $G(\alpha)$ 代入, 所得直线的斜率和截距能导致动力学参数 (活化能 E 和指前因子 A) 的求解；而在代入方程计算时, 选择能使方程获得最佳线性者为最概然机理函数. 通常将这些方法根据它们源于动力学方程的具体形式而分成微分法和积分法两大类. 这两类方法各有其利弊：微分法不涉及难解的温度积分的误差, 但却要用到精确的微商实验数据, 如 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$(或 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T$), 这对 DTA 和 DSC 两类技术来说很直观, 但对于 TG, 至少在 DTG 出现之前曾经是比较困难的；积分法的问题则是那个著名的温度积分的难解及由此提出的种种近似方法的误差 [14].

值得注意的是, 与等温法不同, 在单个非等温实验所提供的数据中, $k(T)$ 与 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 是不可以分离的, 因此, 我们只能同时 (而不是分步) 设法获得动力学三因子. 理论上, 对于同一个体系, 用不同方法得到的动力学结果应在某个误差范围内基本一致, 但实际上并非如此. 例如, Zsakó-Arz[38] 分析了在文献上报道过的 $CaCO_3$ 分解的 15 条 TG 曲线后, 发现 E 和 A 值的变化范围可分别为 109~1576kJ·mol^{-1} 和 10^2 ~10^{69} s^{-1}；Carrasco[39] 对聚苯乙烯用 13 种不同的方法处理, 所获 E 值也很发散. 为此, 常采取多种方法并用, 选择能使所得 E 值最为接近, 且线性良好的那个机理函数和相关的 E 值作为正确结果 [40]；或辅之以较为成熟可靠的等温法结果进行核实 [5]. 应该承认, 这些措施确实可以避免不少错误结果, 但是事实证明：在有些情况下, 即使是良好的线性也未必能保证所选机理函数的合理性 [3], 实际上有时同一组数据可有几种机理函数能与之相匹配 [23,41], 研究结果的这种不一致性甚至有时在严格的实验条件下也难以避免 [42]. 这就使这一方法的科学性遭到怀疑 [1,3,8], 同时也迫使热分析工作者在理论上进行深入的探讨, 动力学补偿效应的本质研究则是其中的工作之一.

1.3.2　动力学补偿效应

长期以来, 人们对于动力学补偿效应 (KCE)[18] 分别从样品和反应过程的物理化学性质、TA 实验的各种条件因素和动力学计算的数学结果等方面进行了探讨 [43]. 从 20 世纪 90 年代起, 人们从动力学基本方程入手, 分别联系温度范围、转化率、动力学机理函数和等动力学假设 (isokinetic hypothesis) 等几个方面对 KCE 做了研究 [33], 指出 KCE 的存在是 Arrehnius 速率常数指数形式的必然结果, 即

$$\ln A_{\text{app}} = E_{\text{app}}/RT_{\text{iso}} + \ln k_{\text{iso}} \tag{1-13}$$

式中, T_{iso} 和 k_{iso} 分别为等动力学温度和等动力学速率常数 [43]. 从这个角度上讲, KCE 可被视为 $\ln A$、E 和 T 三者之间内部联系在 $\ln A$-E 平面上的投影. 因此, KCE 可以根据它是否会随着分析操作时所采用的温度范围的变化而分成两大类 [20]：一类是建立在对同一体系采用不同实验条件所得不同结果之上的；另一类是由于在对单条 TA 曲线进行动力学分析时误用了不正确的动力学机理函数所致. 有人 [20,26] 通过对用预先设定的 E、A、β 和 $f(\alpha)$ 所 “制作” 的理论 TA 曲线进行分析的两种结果说明：由于 KCE 的存在, E 和 $\ln A$ 之间的相互依赖和协同变化, 原来被视为非等温动力学分析一大优点, 即依赖单一的 TA 曲线能同时得到全部正确的动力学结果的希望是值得怀疑的, 除非其中的 E 或 $f(\alpha)$ 两者中有一个是预先确知的 [20,21]. Vyazovkin-Wight[2,44] 曾经同时用等温法和非等温法对二硝酰胺的热分解反应做了动力学分析, 他们发现在等温法中, 12 种常用动力学模式函数所得到的 E 和 A 值非常接近；但非等温法的结果却对所尝试使用的动力学函数有很大的依赖性. 他们认为 [2] 这是由于当用一条 TA 曲线同时确定动力学三因子时, E 和 A 值可以通过相互补偿以使所有的模式函数都能有一个良好的线性结果. 这就像 Vyazovkin[8] 说的那样, 如果说 E、A 和 $f(\alpha)$ 能像三维坐标一样来决定某个反应动力学过程特征的话, 那么, 由于 E 和 A 的协同可变性, 实际上就像试图用两个坐标来决定空间位置一样困难. Koga 在一篇关于 KCE 的综述 [33] 中提出要对每个 TAK 研究结果提供检验系统以保证其可靠性. 此外, Šesták 等也认为对于一些像 Freeman-Carroll 法等建立在单一动力学机理函数上的方法应慎用或甚至不用, 除非真实的 $f(\alpha)$ 确是如此 [20,21].

1.3.3　多重扫描速率的非等温法

以 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法 [45,46]、Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) 法 [47,48] 和 Friedman 法 [49,50] 为代表的多重扫描速率法, 是指用不同加热速率下所测得的多条 TA 曲线来进行动力学分析的方法. 由于其中的一些方法常用到在几条 TA 曲线上同一 α 处的数据, 故又称等转化率法 [45](iso-conversional method). 用这种方法能在不涉及动力学模式函数的前提下 [因此又称无模式函数法 (model-free method)]

获得较为可靠的活化能 E 值, 可以用来对单个扫描速率法的结果进行验证, 而且还可以通过比较不同 α 下的 E 值来核实反应机理在整个过程中的一致性. 此外, 当出现几种彼此独立的竞争反应时, 其反应本质可以用提高或降低 β 的方法来揭示 [23]. 近年来该类方法越来越受到重视, Ortega[23] 就等转化率法的更好使用提出了一些有益的注意事项.

1.3.4 动力学方法的新进展

近年来, 无论是单个或多重扫描法, 甚至包括通过 TA 曲线形状进行动力学分析的方法都有很大的发展, 其中又以多重扫描速率法最突出.

1. **Starink 法**

Starink[51] 通过对 KAS 法和 FWO 法的讨论, 认为该两法可以用一通式表示：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right) = -\frac{BE}{RT} + \text{constant} \tag{1-14}$$

他通过对温度积分的进一步精确分析, 对式中的常数 s 和 B 做调节, 提出下式：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{BE}{RT} + \text{constant} \tag{1-15}$$

式中, $B = 1.0070 - 1.2 \times 10^{-5}E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.0070 - 1.2 \times 10^{-5} \times (66 \times 4.184) = 1.0037$. 式 (1-15) 得到 E 值的精确度被认为比 FWO 法和 KAS 法高.

2. **Malek 法**

Malek 等 [21,52,53] 在总结前人工作的基础上, 提出了一个新的较为完整的热分析动力学方法, 其主要步骤如下：

(1) 应用等转化率法求取活化能 E；

(2) 根据由实验数据转化成的两个定义函数 $y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 的形状和特征值确定动力学机理函数 $f(\alpha)$ 形式；

(3) 根据被确定的动力学机理函数, 选用合适公式计算动力学幂指数 n(包括 m)；

(4) 计算指前因子 A.

Malek 法的优点在于它从等转化率法求取 E 开始, 然后循序渐进地获得完整的动力学结果, 避免了 $f(\alpha)$ 逐一尝试的麻烦和 E、A 及 $f(\alpha)$ 同时获得时 KCE 的影响, 比较客观. Lu(陆振荣) 等 [34,35] 在一些配合物的热分解研究中, 曾用 Malek 法和五种单条 TA 曲线法进行比较, 发现前者所得的结果比后者合理. 在使用 Malek 法中要注意的是 E 值的精确度至关重要, 此外还要有足够的实验点数, 以免导致判别 $y(\alpha)$ 形状和 $Z(\alpha)$ 极值的困难. 有意义的是 Malek-Criado[54] 还提出过在用等转化率法获得 E 后再用 Freeman-Carroll 法得到表观的动力学参数 (apparent kinetic

parameter), 如表观活化能 E_{app}、表观动力学指数 n_{app} 和表观动力学机理函数 $F(\alpha)$, 然后一并代入联系这种 "佯谬" 和真实的相应公式, 则可根据 E_{app}/E 值判断真正的 $f(\alpha)$.

3. **Popescu 法**

Popescu[55(a)] 最近提出了一种新的多重扫描法：测定不同 β 下的一组 TA 曲线, 但不用相同 α 处的 T 或 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T$ 值, 而用相同 T 处的 α 来进行分析, 因此又称 "变异的"(varient)FWO 法. 该法的主要特点是除了能获得 E 外, 还能确定 $f(\alpha)$ 和求取 A, 且不引入包括温度积分在内的任何近似, 在确定 $f(\alpha)$ 时甚至无须考虑速率常数 $k(T)$ 的具体形式 [55(b)]. 该法在处理文献数据及草酸钙脱水过程中所获结果与前人的报道极为吻合.

4. **Dollimore 法**

Dollimore 等 [15] 最近用 Harcourt-Esson 速率常数公式 $k = CT^m$ 代替 Arrhenius 型速率常数, 导出新的微分和积分法, 再结合 TG/DTG 曲线的形状特点对 $\mathrm{CaCO_3}$ 等的分解反应进行动力学分析, 获得良好结果. 该法是采用非 Arrhenius 型速率常数的有益尝试 [2], 同时也提供了两种速率常数表达式中参数间的关系式.

5. **Koga 法、Budrugeac 法、 Kim 法、Viswanath 法**

Koga[56] 提出外推法用于因反应中出现自加热 (冷却) 现象而造成线性升温条件无法保证的情况, 并以 $\mathrm{CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}$ 的热分解为例进行说明. Budrugeac 等 [57] 提出了用温度级数的形式 $\alpha(T) = \sum C_i T^i$ 来拟合实验测得的精确的 α-T 曲线, 再用 Friedman 法计算活化能. 该方法在研究一水草酸钙脱水过程中所获得的结果与等温法很一致. Kim 等 [58] 提出了多重扫描法的另一用途是利用 DTG 曲线的峰温、峰高、活化能 E 及 R_n 机理函数中 n 之间的关系来表征反应的动力学性质. Viswanath 等 [59] 提出 "超定系统法"(overdetermined system), 该方法提出用最小二乘法处理由 TA 曲线数据点建立起来的 "超定方程组", 获得 $f(\alpha)$、E 和 A. 上述后两种方法的一大局限是假设 $f(\alpha)$ 是单一的 R_n 模式.

6. **Li-Tang 法、Tomashevitch 法**

Li 和 Tang[60] 提出了一种新的多重扫描法, 将式 (1-4) 两端取自然对数, 再对 α 积分可得

$$\int_0^\alpha \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\mathrm{d}\alpha = -\frac{E}{R}\int_0^\alpha \ln\frac{\mathrm{d}\alpha}{T} + Q(\alpha) \tag{1-16}$$

其中

$$Q(\alpha) = \alpha \ln A + \int_0^\alpha \ln f(\alpha)\mathrm{d}\alpha \tag{1-17}$$

$Q(\alpha)$ 在同样的 α 值时应该是个常数；因此, 取一组不同 β 下测得的曲线上相同 α 值处的数据, 作 $\int_0^\alpha \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\mathrm{d}\alpha$-$\int_0^\alpha \ln(1/T)\mathrm{d}\alpha$ 图, 可得一直线, 由其斜率可求 E.

该法用 $SrCO_3$ 进行了试验, 并作为方法之一列入 ICTAC 动力学专题项目之中 [61].

7. **Wilburn-Dollimore 法**

Wilburn-Dollimore[62] 提出, 在用实验测得的 DTG 曲线和计算机制作的理论曲线相比较而进行的动力学分析法中, 一般要用到如半峰宽等的曲线特性 [63], 但由于当二者在峰高和峰温不一致时比较起来较困难, 因此只能部分成功. 但是, 要制造出同样峰高和峰温的曲线, 又由于 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 和 E、A 之间的复杂关系而难以实现. 为此, 他们利用 Murray-White 于 1955 年所提出的一级反应中峰高与 $T_{\max}$、β 和 E 之间的关系和后来提出的 $\alpha_{\max}$ 和 $T_{\max}$ 的关系, 通过推导 A 的关系式, 解决了用计算机制作与实验曲线同样峰高和峰温的一级、二级和三级反应的理论曲线问题, 并试图对其他机理函数做出类似的处理.

8. **Tomashevitch-Kalinin-Vertegel-Oleinikov-Ketsko-Tretyakov 法**

Tomashevitch 等 [64] 提出了一种不用线性升温, 而用双曲线 (hyperbolic) 加热速率的 TG 方法, 可使温度积分变得简单. 他们用该方法分析了 Fe_2O_3 和 Li_2CO_3 生成 $LiFeO_2$ 的反应动力学, 并指出这一方法较之等温法的优点在于可以将加热至反应温度开始阶段的质量损失也考虑在内; 同时, 动力学参数的计算也较线性升温法简单.

9. 非参数动力学法

Serra-Nomen-Sempere[61,65] 提出非参数动力学方法 (non-parametic kinetic method, NPK). 他们假设反应速率可以表示为两个彼此独立的函数 $f(\alpha)$ 和 $f'(T)$ 的乘积, 这两个函数分别对应于动力学模式函数和温度系数, 但后者不一定是 Arrhenius 型的. 反应速率用在不同 β 下测得的一些实验数据组成的 $n\times m$ 阶的矩阵表示. 矩阵的行表示不同的百分转化率, 从 α_1 到 α_n; 而矩阵的列则用不同的温度表示, 从 T_1 到 T_n; 于是, 矩阵 A 的元素为 $A_{ij}=f(\alpha_i)f'(T_j)$. 因此, $f(\alpha)$ 和 $f'(T)$ 可被处理并表示为列矢量, 分别命名为 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$. 它们的元素就是 $f(\alpha)$ 和 $f'(T)$ 函数的处理值:

$$\boldsymbol{a}=\{f(\alpha_1)f(\alpha_2)\cdots f(\alpha_n)\}^{\mathrm{T}} \tag{1-18}$$

$$\boldsymbol{b}=\{f'(T_1)f'(T_2)\cdots f'(T_m)\}^{\mathrm{T}} \tag{1-19}$$

然后, 反应速率表达为矩阵积的形式:

$$A=\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}^{\mathrm{T}} \tag{1-20}$$

NPK 法用简单的数值分解 (singular value decomposition, SVD) 法将矩阵分解为两个矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$, 然后可将这些矢量进一步分析. 通过考察所得的速率 -α 图确定动力学模式, 核实 Arrhenius 行为, 进一步确定其参数. NPK 法是用大量的实验数据和很大的温度范围, 在不做任何模式假设的情况下, 将反应速率和温度依赖关系分离开的新方法.

10. TA 曲线形状法

直接从实验测得的热分析曲线的形状特征来进行动力学分析, 最早是 Murry-White 于 1955 年提出的; Kissinger 于 1957 年也提出过用 DTA 峰两拐点处切线斜率之比的绝对值 —— 峰形指数 (shape index) 来估计反应级数 n. Šesták–Šatava–Wendlandt 于 1973 年和 Varhegyi-Szekely 于 1982 年也都提出过 TG-DTG 曲线的形状是与动力学特性相联系的. Malek 于 1995 年曾经提出过用 TA 曲线的形状指数分析 (shape index analysis) 辅助判断结晶过程中的动力学模式函数. Dollimore 和 Lee 等 [15,66] 提出了比较系统地利用 TG-DTG 曲线的形状判断动力学模式函数的方法, 其中所用的曲线特征包括 TG 曲线拐点的特性, DTG 曲线的峰头、峰尾特征, 峰顶处的 α 值, DTG 峰的半峰宽及其两侧比值等, 该方法虽然不一定能够确定具体的模式函数, 但至少可以大大缩小搜索的范围. 他们用一水草酸钙的脱水和碳酸钙的分解反应的动力学分析做了该方法使用的示范.

在近年来的 TAK 研究中, 除了上述新分析方法的继续出现外, Criado 和 Ortega[67,68] 对一些基本概念有问题的传统方法也进行了批评; Galway[69] 和 Hu(胡荣祖) 等 [70] 报道了常见固态热分解反应中 Arrhenius 参数的数值范围. 此外, 有关工作, 如对 TG 实验中温度误差的估计 [71]、动力学信息与 TA 曲线形状间的关系 [72]、温度积分的再研究 [73]、对成核和核生长机理的新探讨 [74] 等都有报道.

1.3.5　动力学分析的误差

热分析动力学的常见误差主要来自以下几个方面：

1. 忽略所研究体系的复杂性

前面已提到用单一扫描速率曲线进行动力学分析的一些问题, 当反应体系本身是由两个或两个以上的竞争、部分重叠或连续的反应所组成时, 极易引起错误的结论. Wilburn[75] 新近 “制造” 了由两个分别为 F1 和 D3 机理的反应 (但 A、E 和峰温都不同) 在上述各种复杂情况下组成的理论 DTG 曲线, 然后通过作 $\ln[(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/f(\alpha)]$-$1/T$ 图, 由线性关系反过来求 E 和 A 值. 研究结果表明, 当两个反应的 DTG 峰仅部分重叠且峰高相似时, 则 $\ln[(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/f(\alpha)]$-$1/T$ 图形一般是由曲线连接起来的两段直线, 凭借两段直线的斜率尚能分别计算出两步反应各自的 E 值；但当两个反应的 DTG 峰非常靠近或甚至完全重叠 (竞争反应的情况) 时, 则即使最后的 $\ln[(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/f(\alpha)]$-$1/T$ 图形线性很好, 所得到的活化能也是毫无意义的.

2. 用以进行动力学分析的数据点过少

用以进行动力学分析的数据点过少带来的后果在上述 Malek 法中会显然地因为无法得到 $y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 的图形极值而造成判断机理函数时莫衷一是. Sbirrazzuoli-Girault-Elegant[76] 用四种动力学方法对 R_n 机理的理论 DSC 曲线进行数据处理, 发现所用的数据点的数目对所得到的动力学结果有明显影响：数据点越多, 所得到

的 E 和 A 值越大, 而反应级数 n 值则越小. 进一步的研究表明, 随着所用数据点的增加, 所有动力学参数的相对误差都会下降; 而四种方法对此的敏感程度各不相同. 最近, Flammersheim-Opfermann[77] 提出只用一条 TA 曲线, 甚至上面的几个点进行动力学分析误差过大, 而在 DSC 测试中遇到了越来越多的复杂反应, 因此建议在进行分析前用 "样品反应" 进行 "动力学校正"(kinetic calibration), 而偶氮苯的顺式异构化和环戊二烯的二聚作用就是值得推荐的两个样品反应.

3. 温度积分的使用不当

在应用积分法处理实验数据时, 无限制地滥用了温度积分近似式, 而忽视了每种近似导出时关于 E/RT 取值范围的限制. Flynn[14] 在他的一篇题为 "The ' Temperature Integral'— Its Use and Abuse" 的文章中呼吁要重视这个问题, 并提出了可避免使用温度积分的几个方法. Vyazovkin-Dollimore[78] 指出, 用等转化率法可以得到活化能 E 与转化率 α 之间的关系, 但 E 的计算精确与否至关重要, 一个主要的误差来源就是因为采用了过分简化的温度积分. 他们认为, 现用的 Flynn-Wall-Ozawa 法是由温度积分近似而得到的线性关系式, 提出可用非线性方法来获得活化能. 他们通过分析一级反应的理论曲线, 发现用非线性法的误差可比线性法小, 而且后者随着 E/RT 数值的减小而明显增大, 但非线性法的误差则与之关系不大. 因此认为, 线性法可以一直适用至 E/RT 不小于 13, 而非线性法的精确性则几乎无论在 E/RT 取何值时均无影响.

4. 样品产生热效应而导致的自冷却或自加热现象

由于在测定的升温过程中, 样品产生热效应而导致的自冷却 (self-cooling) 或自加热 (self-heating) 现象破坏了线性升温的条件而带来的误差. 这种情况通常可用不对升温方式有严格要求的 Friedman 法处理数据. 由于反应导致产物气体分压变化而引起的误差可以采用 CRTA 新技术解决 [79] (见 1.4 节).

5. 误用动力学模式函数

由于错误判断了动力学模式函数会引起动力学参数 E 和 A 的误差. Koga 等 [26] 提出了由于误用不适当的 $f(\alpha)$ 而影响 E、A 数值的定量关系式, 并且在实例中获得了验证.

$$\frac{E_{\mathrm{app}}}{E}=\frac{f(\alpha_{\mathrm{p}})F'(\alpha_{\mathrm{p}})}{f'(\alpha_{\mathrm{p}})F(\alpha_{\mathrm{p}})} \tag{1-21}$$

$$\ln\left(\frac{A_{\mathrm{app}}}{A}\right)=\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\left[\frac{f(\alpha_{\mathrm{p}})F'(\alpha_{\mathrm{p}})-f'(\alpha_{\mathrm{p}})F(\alpha_{\mathrm{p}})}{f'(\alpha_{\mathrm{p}})F(\alpha_{\mathrm{p}})}\right]+\ln\frac{f(\alpha_{\mathrm{p}})}{F(\alpha_{\mathrm{p}})} \tag{1-22}$$

式中, E_{app} 和 A_{app} 分别为由于误用不适当的模式函数 $F(\alpha)$ 而得到的表观活化能和表观指前因子; E、A 和 $f(\alpha)$ 分别为体系真实的参数和模式; α_{p} 为在最大反应速率 T_{p} 处的转化率. Baram-Erukhimovitch[80] 对原来适用于等温反应相变动力学

的一般理论为何在不等温的成核和生长相变的尝试中曾引起混乱的原因作了探讨；并指出了在文献中常见的数学和物理误差, 评价了正确的方法.

6. 实验条件所引起的误差

Ninon 于 1980 年、1984 年, Fahim 等于 1982 年, Gallagher-Johnson 于 1973 年, Salvador 等于 1989 年, Martin 等于 1992 年, Criado 等于 1980 年, Dooren-Muller 于 1983 年, Mathew 于 1991 年, Tanaka-Koga 于 1988 年、1992 年、1994 年分别报道过测试所用的样品量; Gallagher-Johson 于 1973 年, Reigh 等于 1989 年, Criado 等于 1987 年, Bertrand 等于 1978 年, Zawadzki-Bretsnajder 于 1938 年, Pavljucenko-Prodan 于 1964 年, Rouguerol 于 1973 年分别研究了环境气氛; Swallowe 于 1983 年, Bayane-Gerard 于 1986 年对气体流量进行了研究; Miyokowa-Masuda 于 1985 年, Criado-Ortega 于 1991 年, Jia-Twu Lee 于 1993 年分别报道了固体样品颗粒大小对动力学分析结果的影响. 在这些工作中可以发现一些参数之间的经验关系, 如样品用量与活化能之间的多项表达关系式. 这些关系式都是建立在反应机理本身不受实验条件影响的假设之上的. Maciejewski-Reller 在 1987 年通过对在不同实验条件下测得的 $CaCO_3$ 热分解 TA 曲线进行动力学分析, 发现不但 E、A 值, 甚至 $f(\alpha)$ 的形式也会改变. 因此, 如果将多种实验条件参数构筑起一个 n 维的坐标空间的话, 那么我们所得到的每一组动力学信息都只是对应于该空间中的某一点所代表的一组实验条件下的研究结果. Roduit 等 [81] 在几年前研究了改变加热速率、样品用量、总环境气体流量和 H_2 流量对 NiO 用 H_2 还原反应动力学的影响, 并找出了在以不影响该反应动力学结果的前提下, 上述四种实验参数的独立或协同变化的许可范围. 这就等于在该空间内划出了一个等动力学子空间 (isokinetic space), 无疑是一种很有意义的尝试.

1.4　热分析动力学新技术

1.4.1　控制转化速率热分析 (CRTA)

近年来, 在由 TA 技术的发展而出现的新的动力学分析中, 以 “控制转化速率热分析”(controlled transformation rate thermal analysis, CRTA)[82,83] 的应用最为广泛. CRTA 与传统 TA 关键的区别在于：后者在测定过程中控制升温 (或降温) 速率不变; 前者则是通过控制反应过程中产物气体的逸出速率来达到控制反应速率 (一般保持常数) 的目的, 因此特别适用于有气体产生的固体分解反应. 用 CRTA 进行动力学分析的方法 [5,84] 如下：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{1-23}$$

由于反应速率不变, 即 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = C$, 则式 (1-23) 可改写为

$$\ln\left[\frac{1}{f(\alpha)}\right] = \ln\left(\frac{A}{C}\right) - \frac{E}{RT} \tag{1-24}$$

于是, 可用下述三种方法之一进行分析：

(1) 由式 (1-24), 选择能使 $\ln[1/f(\alpha)]$- $1/T$ 直线获得最佳线性的 $f(\alpha)$ 为动力学机理函数；并由相应斜率和截距得到 E 和 A.

(2) 由式 (1-23), 选取不同的 C_i 得一组曲线, 选择在某一 α 处的 C_i 和 T_i 值作 $\ln C_\mathrm{i}$-$1/T_\mathrm{i}$ 图, 由所得直线斜率求取 E.

(3) 跳跃速率法 (rate-jump method). 将反应速率控制在两个预先设定的数值 C_1 和 C_2 上, 于是在等 α 条件下, 有

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{C_1}{C_2} \tag{1-25}$$

式中, T_1 和 T_2 分别为等 α 处的两个温度.

CRTA 法已在应用中显示出许多优点 [85], 与传统 TA 相比, 除了不必虑及升温速率是否为常数外, 在区分相互交盖的反应步骤和确定可靠的 $f(\alpha)$ 等方面均很有效；此外还能明显降低测定中传质传热的影响. Ortega 等 [86] 在用 CRTA 法对石灰石的热分解反应研究中, 发现所得的 E 值基本上可不受样品用量 (20～200mg) 及其颗粒大小 (d=30～100μm) 的影响. Perez-Maqueda 等 [87] 还提出了用标准图线法 (master plot), 通过绘制一系列各种 $f(\alpha)$ 的标准曲线, 则可用 CRTA 法很好地确定反应的 $f(\alpha)$, 且分辨率很高.

最近, Parkes 等 [88] 对 CRTA 在使用过程中目标温度的选定提供了两种方法, 并对该技术的不足进行了讨论.

1.4.2 温度调制热分析 (TMTA)

近年来, 温度调制 (temperature modulation) 技术被引入到热分析中, 产生了像 MDSC[89]、TMTG[90,91] 等热分析新技术, 它们在动力学分析中也开始发挥很重要的作用. 例如, 对于一些反应机理会随着温度变化的物质 (特别是高聚物和有机物质), 常用的等温, 甚至于 CRTA 都有其局限性：前者花时过多；后者的可控速率范围也有一定的限制, 因此不可能提供足够低的反应速率, 以便能进行低温下物质稳定性的研究 [92]. TMTG 通过比较测得的温度时间曲线 (温度一般使用正弦式调制) 上相邻峰顶和峰谷处的失重速率, 或是通过采用 Fourier 分析的方法, 可以计算得到精度很高的活化能；该方法的缺点在于尚无进一步进行动力学分析的介绍. 最近, Ozawa[92] 在此基础上提出了一种 Rts-TA(repeated temperature scanning TA) 的技术, 可以进行动力学三因子的全套分析. 其基本要点如下：

(1) 将 Rts-TA 的数据转换成为速率 − 百分转化率的形式.

(2) 通过连接在几个温度处的数据点, 得到等价的等温曲线.

(3) 确定动力学模式函数.

(4) 用准等转化率法 (quasi-iso-conversional method) 计算活化能和指前因子.

(5) 如果需要, 可将实验数据的形式进行转换.

该方法较之 TMTG 的优点在于具有更广的温度适应范围和应用性. 例如, 对于聚合物材料的短期热稳定性的估价等.

除了 CRTA 和 TMTA 技术外, 由 Paulik 等 [93] 开发的准等温 (quasi-isothermal) 和准等压 (quasi-isobaric)TA 技术等都是很有潜力的 TAK 新方法.

1.5　热分析动力学展望

TA 技术测定的是样品的宏观平均性质随温度的变化, 方法上属于表象 (phenomenology) 技术的范畴 [20,21], 在直接定位观察固态物质反应行为方面与 XRD、SEM、SPM 等技术相比, 有其局限性; 但在信息的定量化方面则明显优于它们. 将近半个世纪的 TAK 的发展和应用已证明了它是在非均相体系研究领域里的一个重要工具. TA 技术与各种技术的互补, 与其他分析技术如 FTIR、GC、MS 等的结合, 以及自身技术的更新将是 TAK 日后发展的一个重要方向 [11].

此外, TAK 的理论完善还需要热分析工作者的工作投入, 就像当年 Bodenstein 在研究 HBr 合成反应, 最后导致建立自由基理论和稳态处理法那样付出的长期和执着的劳动一样 [1]. 另外, TAK 实验方法的规范化, 如标样的建立等也已作为一项目标被 ICTAC 动力学分会提出 [12]. 1996 年, 在第 11 届国际热分析和量热会议上, 由 ICTAC 动力学工作小组 (kinetic workshop) 发起的由世界各国热分析动力学工作者自愿参加的一个 TAK 专题项目正在进行, 最近已见到课题组 Brown 等 18 位作者联名发表的第一篇工作报道 [61]. 他们对等温和非等温的模拟数据, 以及一些高氯酸铵和碳酸钙分解实验数据用十多种常用的热分析动力学方法进行处理, 对所得到的结果进行了比较、对所用的方法进行了讨论. 他们的工作证明, 对于固相体系的多步反应 (multi-step reaction) 机理, 用多重扫描速率法和等转化率法处理尤其有效. 该文报道, 现有的动力学方法之间的关系应该是相互补充 (complementary) 的, 而不应该是像现有的一种相互 “竞争”(competition) 的倾向. 只要这些方法在计算角度上是完整的, 它们之间的互补就能提高分析结果的可靠性. 此外, 他们认为, 在求取 Arrhenius 参数时, 排除模式函数的影响是有利的. 该文报道, 现在应该是将更多的注意力放在更好地设计实验本身和对实验结果解释上面的时候了. 显然, 对于多步骤固体反应的机理要深入研究, 还要注意在反应过程中的各种物理过程, 如熔融、升华、扩散、吸附、烧结、结晶等也可能会控制整体的反应动力学.

最后, 热分析合适教材的编纂和教育普及也不失为是促进 TAK 不断发展的一个有力措施 [94], 令人可喜的是因特网上的教材已经开始问世. Wunderlich[95] 对温度调制量热技术在 21 世纪的发展已经做了展望.

习　题

[1-1]　名词解释

(1) 热分析；(2) 升温速率；(3) 热重法 (TG)；(4) TG 曲线；(5) 微商热重法 (DTG)；(6) 差热分析 (DTA)；(7) DTA 曲线；(8) 差示扫描量热法 (DSC)；(9) DSC 曲线；(10) 基线；(11) 外推始点；(12) 起始温度；(13) 外推起始温度；(14) 峰温；(15) 终止温度.

[1-2]　什么是热动力学、热分析动力学?

[1-3]　能从热动力学和热分析动力学获得什么信息?

[1-4]　试述经验模式函数 $[h(\alpha)]$ 与理想模式函数 $[f(\alpha)]$ 和调节模式函数 $[a(\alpha)]$ 的关系.

[1-5]　怎样实现从均相等温反应的动力学方程向非均相非等温反应的动力学方程转化?

[1-6]　简述热分析动力学的研究目的和处理热分析曲线的方法.

[1-7]　略述确定动力学三因子的技术途径.

[1-8]　什么叫单一扫描速率法、多重扫描速率法、无模式函数法?

[1-9]　扼要阐述热分析动力学的误差来源.

[1-10]　什么是动力学三因子?

第 2 章　热分析动力学方程

2.1　第 I 类动力学方程 [70,96,97]

在描述反应 (2-1) 的动力学问题时,

$$A'(s) \longrightarrow B'(s) + C'(g) \tag{2-1}$$

可用两种不同形式的方程：

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{2-2}$$

和

$$G(\alpha) = kt \tag{2-3}$$

式中, α 为 t 时物质 A′ 已反应的分数, 对如图 2-1 所示的 DSC 曲线讲, 其值等于 H_t/H_0, 这里 H_t 为物质 A′ 在某时刻的反应热, 相当于 DSC 曲线下的部分面积, H_0 为反应完成后物质 A′ 的总放热量, 相当于 DSC 曲线下的总面积；t 为时间；k 为反应速率常数；$f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别为微分形式和积分形式的动力学机理函数, 两者之间的关系为

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = \frac{1}{d[G(\alpha)]/d\alpha} \tag{2-4}$$

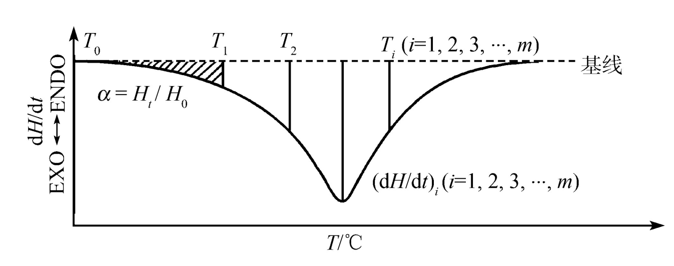


图 2-1　典型 DSC 曲线示意图

k 与反应温度 T(热力学温度) 之间的关系可用著名的 Arrhenius 方程表示：

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-5}$$

式中, A 为表观指前因子；E 为表观活化能；R 为摩尔气体常量.

假定方程 (2-2)~(2-5) 对于非等温情形 [如方程 (2-6)] 也适用 (至少凭经验),

$$T = T_0 + \beta t \tag{2-6}$$

式中, T_0 为 DSC 曲线偏离基线的始点温度 (K); β 为恒定加热速率 ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

由方程 (2-2)、(2-5) 和 (2-6), 得

微分式
$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-7}$$

积分式

$$\begin{aligned} G(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T \\ &= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T \\ &= \frac{A}{\beta} I(E,T) = \frac{AE}{\beta R} \int_\infty^u \frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2} \mathrm{d}u = \frac{AE}{\beta R} P(u) \\ &= \frac{AE}{\beta R} \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} \pi(u) = \frac{AE}{\beta R} \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} Q(u) \\ &= \frac{AE}{\beta R} \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} h(u) = \frac{AR}{\beta E} T^2 \mathrm{e}^{-u} h(u) \end{aligned} \tag{2-8}$$

其中

$$P(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u} \pi(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} Q(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} h(u)$$

$$Q(u) = h(u) = P(u) u^2 \mathrm{e}^u$$

$$u = \frac{E}{RT}$$

$\pi(u)$ 表达式见第 3 章表 3-3.

我们称方程 (2-7) 和 (2-8) 为热分析的第 I 类动力学方程.

2.2 第 II 类动力学方程 [98,99]

2.2.1 导出途径之一

通常, 在某一 β 条件下的物质热解反应是 t 和 T 的函数, 而 T 又是 t 的函数, 即

$$\alpha = \alpha(T,t) = \alpha[T(t),t] \tag{2-9}$$

方程 (2-9) 和 (2-6) 分别对 t 求导, 由链式法则得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right) \tag{2-10}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\beta \tag{2-11}$$

一般说来, 等温条件下的反应是 α 和 T 的函数,

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T=f(\alpha)g(T) \tag{2-12}$$

其中

$$g(T)=k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-13}$$

将方程 (2-12) 分离变量, 然后两边分别对 α 和 t 积分, 并引入记号 $G(\alpha)$, 则有

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\int_0^t g(T)\mathrm{d}t=g(T)\cdot t \tag{2-14}$$

设 $h(\alpha)$ 是 $G(\alpha)$ 的反函数, 则有

$$\alpha=h\left[g(T)\cdot t\right] \tag{2-15}$$

将方程 (2-15) 对 T 求导, 得

$$\frac{\partial\alpha}{\partial T}=h'[g(T)\cdot t]\cdot t\cdot g'(T) \tag{2-16}$$

对于连续单调函数, 原函数与反函数的导数有如下关系：

$$G'(\alpha)=\frac{1}{h'[g(T)\cdot t]} \tag{2-17}$$

对照方程 (2-17) 和 (2-4), 得

$$h'[g(T)\cdot t]=f(\alpha) \tag{2-18}$$

将方程 (2-18) 代入方程 (2-16), 则有

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t=f(\alpha)\cdot t\cdot g'(T) \tag{2-19}$$

将方程 (2-11)、(2-12) 和 (2-19) 代入方程 (2-10), 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=[g(T)+\beta\cdot t\cdot g'(T)]f(\alpha) \tag{2-20}$$

由方程 (2-13) 可知

$$g'(T)=A\cdot\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-21}$$

将方程 (2-6)、(2-11)、(2-13) 和 (2-21) 代入方程 (2-20), 得

微分式
$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} &= \left[\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{\beta\cdot t\cdot A\,E}{\beta\,R\,T^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]f(\alpha)\\ &= \left\{\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\cdot\frac{(T-T_0)}{T}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}f(\alpha)\\ &= \left\{\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}f(\alpha) \qquad (2\text{-}22)\end{aligned}$$

积分式
$$\begin{aligned}G(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T \left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\\ &= \frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\text{-}23)\end{aligned}$$

我们称方程 (2-22) 和 (2-23) 为热分析的第 II 类动力学方程.

2.2.2 导出途径之二 [100]

如果应用另一种速率常数表达式, 即 Kooij 公式

$$k(T) = AT^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\text{-}24)$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = f(\alpha)k(T) = f(\alpha)AT^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\text{-}25)$$

由 $\alpha = f(t,T)$ 两边微分, 得

$$\mathrm{d}\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T\mathrm{d}t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t\mathrm{d}T \qquad (2\text{-}26)$$

由式 (2-25) 和式 (2-26), 知

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^T T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{1}{f(\alpha)}\int_0^T \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t\mathrm{d}T \qquad (2\text{-}27)$$

若 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t = 0$, 则由式 (2-25) 知

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = AT^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\int_0^t \mathrm{d}t = tAT^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\text{-}28)$$

式 (2-28) 两边对 T 微分, 得

$$G'(\alpha)\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t = tA\left\{\frac{\partial\left[T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]}{\partial T}\right\} \qquad (2\text{-}29)$$

非等温时

$$\int_0^t \mathrm{d}t = \frac{1}{\beta}\int_{T_0}^T \mathrm{d}T \tag{2-30}$$

$$t = \frac{T - T_0}{\beta} \tag{2-31}$$

将式 (2-29)、式 (2-31) 和式 (2-4) 代入式 (2-27), 得

$$\begin{aligned}
G(\alpha) &= \frac{A}{\beta}\int_0^T T^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{A}{\beta}\int_0^T (T - T_0)\left\{\frac{\partial\left[T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]}{\partial T}\right\}_t \mathrm{d}T \\
&= \frac{A}{\beta}\int_0^T T^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{A}{\beta}\int_0^T (T - T_0) \\
&\quad \times \left[bT^{b-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{E}{R}T^{b-2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\mathrm{d}T \\
&= (b+1)\frac{AE}{R\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b \int_u^\infty u^{-(b+2)}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u + \frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b\left(\frac{E}{R} - bT_0\right) \\
&\quad \times \int_u^\infty u^{-(b+1)}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u - T_0\frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b \int_u^\infty u^{-b}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u
\end{aligned} \tag{2-32}$$

将 Euler 积分式

$$\int_u^\infty u^a\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u = a\int_u^\infty u^{a-1}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u + u^a\mathrm{e}^{-u} \tag{2-33}$$

用于式 (2-32), 则有

$$\begin{aligned}
G(\alpha) &= (b+1)\frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b\left[\frac{E}{R} - \left(\frac{E}{R} - bT_0\right) - bT_0\right]\int_u^\infty u^{-(b+2)}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u \\
&\quad + \frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b\left(\frac{E}{R}u^{-(b+1)} - T_0u^{-b}\right)\mathrm{e}^{-u} \\
&= \frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{R}\right)^b\left(\frac{E}{R}u^{-(b+1)} - T_0u^{-b}\right)\mathrm{e}^{-u} \\
&= \frac{A}{\beta}T^b(T - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)
\end{aligned} \tag{2-34}$$

当 b=0 时, 得第 II 类动力学方程的积分式 (2-23)

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}(T - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

微分式 (2-34), 引入 $G'(\alpha)=\dfrac{1}{f(\alpha)}$ 和 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t=\beta$, 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=f(\alpha)AT^b\left[1+\left(\frac{b}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)(T-T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-35}$$

当 $b=0$ 时, 由式 (2-35) 知第 II 类动力学方程的微分式 (2-22)

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=f(\alpha)A\left[1+\frac{E}{RT^2}(T-T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-36}$$

2.2.3 导出途径之三 [70]

导出途径之三如图 2-2 所示.

$$\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\int_0^t k\mathrm{d}t \longleftarrow \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)\longrightarrow\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)\longrightarrow\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T}{f(\alpha)}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}$$

$$G(\alpha)=kt,\ k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right),\quad T=T_0+\beta t$$

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(T-T_0)$$

$$\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}$$

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E(T-T_0)}{RT^2}$$

$$f(\alpha)=\frac{1}{G'(\alpha)}=\frac{1}{\mathrm{d}[G(\alpha)]/\mathrm{d}\alpha}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1+\frac{E(T-T_0)}{RT^2}\right]f(\alpha)$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\left\{A\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}f(\alpha)$$

$$\ln\left\{\frac{\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}}{f(\alpha)\left[\dfrac{E(T-T_0)}{RT^2}+1\right]}\right\}=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}$$

$$\left.\begin{aligned}T&=T_0+\beta t\\ \alpha&=H_t/H_0\end{aligned}\right\}\xrightarrow[\mathrm{d}\alpha=(1/H_0)\mathrm{d}H_t]{\mathrm{d}T=\beta\mathrm{d}t}$$

$$\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}=H_0\beta\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$$

$$\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = AH_0\left\{f(\alpha)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

↓

$$\ln\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = \ln\left\{AH_0 f(\alpha)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}-\frac{E}{RT}$$

↓

$$\Omega = \sum_{i=1}^{m}\left\{\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i - \ln\left\{AH_0 f(\alpha_i)\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right\}^2$$

↓ $f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial E}=0 \quad \frac{\partial\Omega}{\partial A}=0 \quad \frac{\partial\Omega}{\partial m}=0 \quad \frac{\partial\Omega}{\partial n}=0 \quad \frac{\partial\Omega}{\partial k}=0$$

↓　↓　↓　↓　↓

E　A　m　n　k

图 2-2　不同类型的非等温反应动力学方程及其导出过程

2.3　两类动力学方程的比较

两类动力学方程的比较如表 2-1 所示.

表 2-1　两类动力学方程的比较

序号		第 I 类动力学方程	第 II 类动力学方程
1	微分式	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$
		(无 T_0 和中括号项)	(引入 T_0, 有中括号项)
2	积分式		
		$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$	$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$
		$\approx\frac{A}{\beta}\int_{0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$	$=\frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
		(温度积分无解析解)	(温度积分有解析解)

习　　题

[2-1]　在热分析领域, 表达式 $\Lambda(T)=\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\approx\int_{0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 称温度积分, 该式在数学上无解析解, 只能得近似解. 为了寻找温度积分的解析解, 引入 TA

曲线的初始温度 T_0, 建立了第Ⅱ类动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=f(\alpha)A\left[1+\frac{E}{RT^2}(T-T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

试用该微分式导出积分式

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

[2-2] 在什么条件下, 第Ⅱ类动力学方程可简化为第Ⅰ类动力学方程?

[2-3] 若 $\alpha=\alpha(T,t)=\alpha[T(t),t]$, 则由链式法则得 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\left(\dfrac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T+\left(\dfrac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t\cdot\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)$, 该式右端第二项中的 $\left(\dfrac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t$ 被认为是不可思议的, 因为 t 恒定后, 依据 $T=T_0+\beta t$, T 成定值, 已不存在 α 随 T 变化的情况, 这一看法对吗?

[2-4] 简述第Ⅰ类动力学方程的导出途径.

[2-5] 简述第Ⅱ类动力学方程的三条导出途径.

[2-6] 试证两类动力学方程的微分式和积分式等价.

[2-7] 试由积分式：$G(\alpha)=\dfrac{A}{\beta}T^b(T-T_0)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 导出 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$ 表达式.

[2-8] 试由 $G(\alpha)=\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]^{1/2}$, 导出 $f(\alpha)$、$f'(\alpha)$ 和 $f''(\alpha)$ 的表达式.

[2-9] 试由积分机理函数 $G(\alpha)=\left[(1+\alpha)^{1/3}-1\right]^2$, 导出微分机理函数 $f(\alpha)$ 及其一阶导数 $f'(\alpha)$ 和二阶导数 $f''(\alpha)$ 的表达式.

[2-10] 试由 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ 导出 $f(\alpha)$、$f'(\alpha)$、$f''(\alpha)$ 的表达式.

第 3 章　温度积分的近似解

3.1　温 度 积 分

联立方程 (2-2)、(2-5) 和 (2-6), 并整理, 两侧在 0~α 和 $T_0 \sim T$ 之间积分, 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T \exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T \tag{3-1}$$

考虑到开始反应时, 温度 T_0 较低, 反应速率可忽略不计, 两侧可在 0~α 和 0~T 之间积分, 即

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T = \frac{A}{\beta}\varLambda(T) \tag{3-2}$$

其中

$$\begin{aligned}
\varLambda(T) &= \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \int_0^T (T)'\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\Bigg|_0^T - \int_0^T T\cdot\exp\Big[\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\Big]'\mathrm{d}T \\
&= T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int_0^T T\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\left(-\frac{E}{RT}\right)'\mathrm{d}T \\
&= T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int_{-\infty}^{-\frac{E}{RT}} T\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}\left(-\frac{E}{RT}\right) \\
&= \frac{E}{R}\cdot\frac{R}{E}\left[T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int_{-\infty}^{-\frac{E}{RT}} T\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \\
&= \frac{E}{R}\left[\frac{RT}{E}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int_{-\infty}^{-\frac{E}{RT}} \frac{RT}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \\
&= \frac{E}{R}\left[\frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\dfrac{E}{RT}} + \int_{-\infty}^{-\frac{E}{RT}} \frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}\mathrm{d}\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \\
&= \frac{E}{R}\left[\frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\dfrac{E}{RT}} + \int_{-\infty}^{-\frac{E}{RT}} \frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\dfrac{E}{RT}}\mathrm{d}\left(\frac{E}{RT}\right)\right]
\end{aligned}$$

方程 (3-2) 左边的 $\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}$ 称为转化率函数积分, 右边的 $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 称为温度积分, 或 Boltzmann 因子积分, 表达式为 $\Lambda(T)=\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$, 数学上无解析解, 只能得数值解和近似解.

3.2 数 值 解

数值解俗称精确解, 是一种由辛普森法则 (Simpson's rule)、梯形法则 (trapezoidal rule) 和高斯法则 (Gaussian rule) 对 $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 作数值积分得到的解, 计算精度可达 $\pm 10^{-13}$[101].

3.3 近似解析解

为了得到温度积分的近似解, 令

$$u=\frac{E}{RT} \tag{3-3}$$

由 $T=\frac{E}{Ru}$, 知

$$\mathrm{d}T=-\frac{E}{Ru^2}\mathrm{d}u \tag{3-4}$$

于是可将方程 (3-2) 转换成方程

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{AE}{\beta R}\int_\infty^u \frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u=\frac{AE}{\beta R}\int_{\frac{E}{RT}}^{+\infty}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u=\frac{AE}{\beta R}\cdot P(u) \tag{3-5}$$

式中, E/R 为常数, 这样, 解温度积分的问题就变为寻找函数 $P(u)=\int_\infty^u \frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u$ 的问题. 常见 $P(u)$ 表达式如下：

(1) Scholmilch 级数表达式

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^b}\left[1-\frac{a_1}{(u+1)}+\frac{a_2}{(u+1)(u+2)}+\cdots+\frac{(-1)^j a_j}{(u+1)(u+2)\cdots(u+j)}\right]$$

$b=2,\ a_1=b,\ a_2=b^2,\ a_3=b^3+b,\ a_4=b^4+4b^2-b,\ a_5=b^5+10b^3+5b^2+8b\ \cdots$

(2) Madhusudanan-Krishnan-Ninan 近似式 [102]

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left[1-\frac{2}{(u+3)}-\frac{6}{(u+1)\cdots(u+3)}+\frac{28}{(u+1)\cdots(u+4)}\right.$$
$$\left.-\frac{120}{(u+1)\cdots(u+5)}+\frac{496}{(u+1)\cdots(u+6)}-\frac{2016}{(u+1)\cdots(u+7)}\right]$$

(3) Van Tets 近似式 [103]

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left[1-\frac{2}{(u+3)}-\frac{6}{(u+1)\cdots(u+3)}+\frac{30}{(u+1)\cdots(u+4)}\right.$$
$$\left.-\frac{108}{(u+1)\cdots(u+5)}+\frac{810}{(u+1)\cdots(u+6)}\cdots\right]$$

(4) 分部积分表达式

$$\begin{aligned}
P(u)&=\int_{\infty}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u=\int_{\infty}^{u}\frac{1}{u^2}\mathrm{d}\mathrm{e}^{-u}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\bigg|_{\infty}^{u}-\int_{\infty}^{u}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}u^{-2}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\int_{\infty}^{u}\mathrm{e}^{-u}(-2)u^{-3}\mathrm{d}u\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\int_{\infty}^{u}2u^{-3}\mathrm{d}\mathrm{e}^{-u}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^{-u}+\int_{\infty}^{u}\mathrm{e}^{-u}(-6)u^{-4}\mathrm{d}u\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^{-u}+\int_{\infty}^{u}6u^{-4}\mathrm{d}\mathrm{e}^{-u}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^{-u}+\frac{6}{u^4}\mathrm{e}^{-u}\bigg|_{\infty}^{u}-\int_{\infty}^{u}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}\frac{6}{u^4}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^{-u}+\frac{6}{u^4}\mathrm{e}^{-u}-\int_{\infty}^{u}\frac{24}{u^5}\mathrm{d}\mathrm{e}^{-u}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}-\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^{-u}+\frac{6}{u^4}\mathrm{e}^{-u}-\frac{24}{u^5}\mathrm{e}^{-u}\bigg|_{\infty}^{u}+\int_{\infty}^{u}\mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}\frac{24}{u^5}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1-\frac{2!}{u}+\frac{3!}{u^2}-\frac{4!}{u^3}+\cdots\right) &\text{(3-6)}\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^b}\left[1-\frac{b}{u}+\frac{b(b+1)}{u^2}\cdots(-1)^j\frac{b(b+1)\cdots(b+j-1)}{u^j}\right]\\
&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^j(1+j)!}{u^{j+1}}\\
&=u^{(1-b)}\mathrm{e}^{-u}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{(-1)^j(b)_j}{u^{(j+1)}}\\
&=u^{1-b}\mathrm{e}^{-u}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^j(b-1+j)!}{u^{j+1}} &\text{(3-7)}
\end{aligned}$$

其中

$$b=2,\ (b)_j=b(b+1)(b+2)\cdots(b+j-1)$$

联立方程 (3-5) 和 (3-6), 得

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(\frac{1}{u^0}-\frac{2!}{u}+\frac{3!}{u^2}-\frac{4!}{u^3}+\cdots\right) \tag{3-8}$$

据此引出温度积分的各种近似式.

3.3.1 Frank-Kameneskii 近似式 [104]

取方程 (3-8) 右端括号内第一项, 得初级近似式 —— Frank-Kameneskii 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}\cdot P_{\mathrm{FK}}(u)=\frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}=\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-9}$$

其中

$$P_{\mathrm{FK}}(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{FK}}(u) \tag{3-10}$$

$$h_{\mathrm{FK}}(u)=Q_{\mathrm{FK}}(u)=1$$

3.3.2 Coats-Redfern 近似式 [105]

取方程 (3-8) 右端括号内前两项, 得一级近似的第一种表达式 —— Coats-Redfern 近似式：

$$\begin{aligned}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T&=\frac{E}{R}\cdot P_{\mathrm{CR}}(u)=\frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1-\frac{2}{u}\right)=\frac{E}{R}\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u-2}{u^3}\right)\\&=\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\end{aligned} \tag{3-11}$$

其中

$$P_{\mathrm{CR}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u-2}{u^3}\right)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{CR}}(u) \tag{3-12}$$

$$h_{\mathrm{CR}}(u)=Q_{\mathrm{CR}}(u)=\left(1-\frac{2}{u}\right)=\left(1-2\frac{RT}{E}\right)$$

3.3.3 Doyle 近似式 [106]

取方程 (3-6) 右端括号内前两项, 并取对数, 则有

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3\ln u \tag{3-13}$$

由 u 的区间范围, 20⩽ u ⩽60, 得

$$-1 \leqslant \frac{u-40}{20} \leqslant 1$$

令 $v = \dfrac{u-40}{20}$, 得

$$u = 20v + 40 \tag{3-14}$$

将式 (3-14) 代入式 (3-13), 并对对数展开项取一级近似, 得

$$\begin{aligned}\ln P(u) &= -u - 3\ln 40 + \ln 38 + \ln\left(1 + \frac{10}{19}v\right) - 3\ln\left(1 + \frac{1}{2}v\right)\\ &\approx -5.3308 - 1.0516u\end{aligned} \tag{3-15}$$

$$P_{\mathrm{D}}(u) = 0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516\,u} \tag{3-16}$$

$$\lg P_{\mathrm{D}}(u) = -2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} \tag{3-17}$$

将方程 (3-16) 代入方程 (3-5), 得一级近似的第二种表达式 ——Doyle 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{E}{R}P_{\mathrm{D}}(u) = \frac{E}{R}\left(0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516u}\right) \tag{3-18}$$

3.3.4　Gorbatchev 近似式 [107]

将方程 (3-11) 右端分子分母同乘 $\left(1 + \dfrac{2RT}{E}\right)$, 得

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{\dfrac{RT^2}{E}\left[1 - \left(\dfrac{2RT}{E}\right)^2\right]}{1 + \dfrac{2RT}{E}}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-19}$$

当温度适中, E 值很大时, $\dfrac{2RT}{E} \ll 1$, 于是方程 (3-19) 可简化为一级近似的第三种表达式 ——Gorbatchev 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{\dfrac{RT^2}{E}\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{1 + \dfrac{2RT}{E}} = \frac{RT^2}{E + 2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-20}$$

方程 (3-20) 也可用分部积分法导出, 其导出步骤为

$$\begin{aligned}\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T &= \int\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\cdot\left(\frac{RT^2}{E}\right)\mathrm{d}T \\ &= \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)-\int\frac{2!RT}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\ &= \int\frac{RT^2}{E}\mathrm{d}T\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\end{aligned} \tag{3-21}$$

$$\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T+\int\frac{2!RT}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-22}$$

$$\int\left(1+\frac{2!RT}{\mathrm{e}}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-23}$$

当 T 值适中, E 值颇高时, $\dfrac{2RT}{E}\ll 1$, $\left(1+\dfrac{2RT}{E}\right)\approx 1$, 因此, 可视 $\left(1+\dfrac{2RT}{E}\right)$ 为常数, 于是方程 (3-23) 变为

$$\left(1+\frac{2!RT}{E}\right)\int\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\approx\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-24}$$

$$\begin{aligned}\int\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P_{\mathrm{G}}(u)&=\frac{\dfrac{RT^2}{E}\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{1+\dfrac{2RT}{E}}=\frac{T\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\dfrac{E}{RT}\left(1+\dfrac{2RT}{E}\right)} \\ &=\frac{\dfrac{E}{Ru}\mathrm{e}^{-u}}{u+2}=\frac{RT^2}{E+2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\end{aligned} \tag{3-25}$$

其中

$$P_{\mathrm{G}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\left(\frac{1}{u+2}\right) \tag{3-26}$$

3.3.5 Lee-Beck 近似式 [108]

将方程 (3-20) 右端分子分母同乘 $\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)$, 则得一级近似的第四种表达式 ——Lee-Beck 近似式：

$$\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P_{\mathrm{LB}}(u)=\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-4\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-27}$$

其中

$$P_{\mathrm{LB}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{4}{u^2}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{LB}}(u) \tag{3-28}$$

$$h_{\mathrm{LB}}(u)=Q_{\mathrm{LB}}(u)=\left(1-2\frac{RT}{E}\right)\Big/\left[1-4\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]$$

3.3.6　Gorbatchev 近似式优于 Coats-Redfern 近似式的理论依据 [107]

在上述一级近似的 4 个表达式 [方程 (3-11)、(3-18)、(3-20) 和 (3-27)] 中, 方程 (3-18) 是特定 u 值范围内的一级近似式, 方程 (3-20) 和 (3-27), 本质上是同一个近似式. 为了考察方程 (3-11) 和 (3-20) 哪一个更接近方程 (3-5) 的解, 下面进行简要分析.

对方程 (3-5) 两边求导, 得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-29}$$

将方程 (3-11) 代入方程 (3-5), 得

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-30}$$

将方程 (3-30) 两边对 T 求导

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G(\alpha)=&\left[\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right.\\&\left.\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{2RT}{E}+\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(0-\frac{2R}{E}\right)\right]\mathrm{d}T\end{aligned}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\left(1-\frac{6R^2T^2}{E^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-31}$$

将方程 (3-20) 代入方程 (3-5), 得

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E+2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-32}$$

将方程 (3-32) 两边对 T 求导

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G(\alpha)=&\left\{\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E+2RT}\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right.\\&\left.\times\left[\frac{(E+2RT)2RT-RT^2(0+2R)}{(E+2RT)^2}\right]\right\}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left[1 - \frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-33}$$

通常条件下, $\frac{6R^2T^2}{E^2} \ll 1$, $\frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2} \ll 1$, $\frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2} < \frac{6R^2T^2}{E^2}$, 据此证实: 方程 (3-33) 比方程 (3-31) 更接近方程 (3-29), 方程 (3-20) 比方程 (3-11) 作温度积分的解更精确, 说明 Gorbatchev 近似式确实优于 Coats-Redfern 近似式.

3.3.7 Li Chung-Hsiung 近似式 [109]

将方程 (3-21) 再次分部积分, 得

$$\begin{aligned}
\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T &= \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int \frac{2!RT}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]' \cdot \frac{2!R^2T^3}{E^2}\mathrm{d}T \\
&= \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \int \frac{2!R^2T^3}{E^2}\mathrm{d}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \\
&= \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{2!R^2T^3}{E^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\
&\quad + \int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{3!R^2T^2}{E^2}\mathrm{d}T \\
&= T\left[\frac{RT}{E} - 2!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\
&\quad + \int 3!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T
\end{aligned} \tag{3-34}$$

将方程 (3-34) 移项整理, 得

$$\begin{aligned}
&\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T - \int 3!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= T\left[\frac{RT}{E} - 2!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)
\end{aligned} \tag{3-35}$$

$$\int \left[1 - 3!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = T\left[\frac{RT}{E} - 2!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-36}$$

当 T 值不高而 E 值很大时, $\frac{RT}{E} \ll 1$, 从而 $3!\left(\frac{RT}{E}\right)^2 \ll 1$, $\left[1 - 3!\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right] \approx$

1, 可视 $\left[1-3!\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2\right]$ 为常数. 据此, 方程 (3-36) 可写为

$$\int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{E}{R}P_{\mathrm{L}}(u) = T\frac{\dfrac{RT}{E}-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}{1-6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$= \frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-37}$$

其中

$$P_{\mathrm{L}}(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{6}{u^2}\right) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{L}}(u) \tag{3-38}$$

$$h_{\mathrm{L}}(u) = Q_{\mathrm{L}}(u) = \left(1-2\frac{RT}{E}\right)\Big/\left[1-6\left(\frac{RT}{E}\right)^2\right]$$

式 (3-37) 即为 Li Chung-Hsiung 近似式.

3.3.8　Agrawal 近似式 [110]

为了提高 $P(u)$ 近似解的精确度, Agrawal 研究了温度积分数值解 (用辛普森法则和梯形法则作数值积分) 与 Frank-Kameneskii 近似式、Li Chung-Hsiung 近似式、Gorbatchev-Lee-Beck 近似式和 Coats-Redfern 近似式解间的偏差 (δ) 与 u 的关系, 结果如表 3-1 和图 3-1 所示.

表 3-1　温度积分近似式的应用范围及其准确度

近似式	u 范围		
	δ/ %		
	<0.1	<1.0	<10
Agrawal	>7		
Li Chung-Hsiung	>21	>9	
Gorbatchev-Lee-Beck	>41	>11	
Coats-Redfern		>23	>6

图 3-1 中各近似式分别如下.

(1) Frank-Kameneskii 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

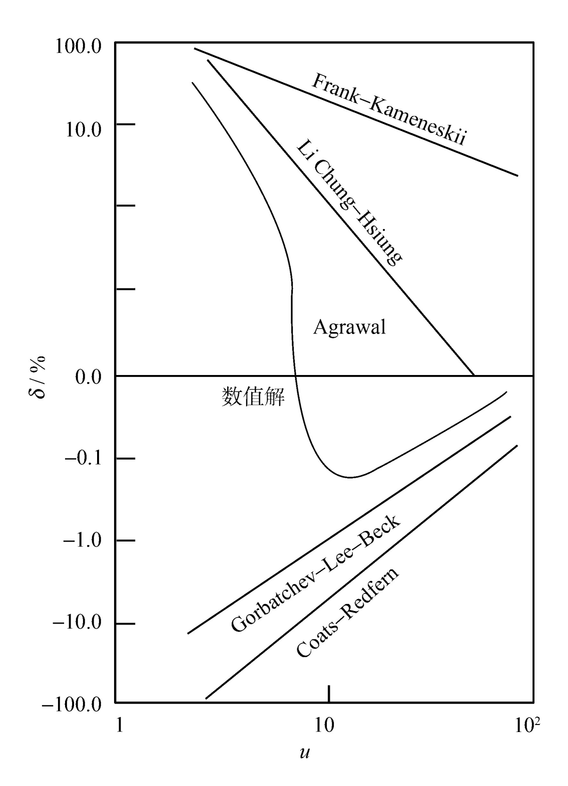


图 3-1　温度积分数值解与各近似式解间的偏差 (δ) 对数与 $\boldsymbol{u}$ 对数的关系

$$P_{\mathrm{FK}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)$$

(2) Li Chung-Hsiung 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$P_{\mathrm{L}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(\frac{1-\dfrac{2}{u}}{1-\dfrac{6}{u^2}}\right)$$

(3) Agrawal 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{A}}(u)$$

$$P_{\mathrm{A}}(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(\frac{1-\dfrac{2}{u}}{1-\dfrac{5}{u^2}}\right)$$

(4) Gorbatchev-Lee-Beck 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left(\frac{1}{1+\dfrac{2RT}{E}}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
$$\approx \frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-4\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$P_{\mathrm{GLB}}(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\left(\frac{1}{u+2}\right) \approx \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\frac{\left(1-\dfrac{2}{u}\right)}{\left(1-\dfrac{4}{u^2}\right)}$$

(5) Coats-Redfern 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
$$P_{\mathrm{CR}}(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)$$

由图 3-1 可见, Li Chung-Hsiung 近似式与 Gorbatchev-Lee-Beck 近似式相比, 形式相似, 差别在于 $P(u)$ 右端分母中 u^2 项系数不同：前者为 6, 导致正偏差；后者为 4, 导致负偏差. 据此, Agrawal 提出了新的 $P(u)$ 近似式和温度积分近似式：

$$P_{\mathrm{A}}(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left[\frac{\left(1-\dfrac{2}{u}\right)}{\left(1-\dfrac{5}{u^2}\right)}\right] \tag{3-39}$$

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{E}{R}P_{\mathrm{A}}(u) = \frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-40}$$

若以同一准确度下, u 的适用范围越大近似式越优的观点来评价近似式的优劣, 则由表 3-1 所列数据可见, Agrawal 近似式最佳, Li Chung-Hsiung 近似式次之, Gorbatchev 近似式再次之, Coats-Redfern 近似式最差.

3.3.9 冉全印 – 叶素近似式 [111,112]

为了进一步提高 $P(u)$ 近似解的精确性, 冉全印和叶素研究了 Li Chung-Hsiung 近似式、Agrawal 近似式、Gorbatchev-Lee-Beck 近似式、Coats-Redfern 近似式和 Doyle 近似式的近似解与温度积分精确解 (用辛普森 1/3 法则求得) 间的偏差 (δ) 与 u 的关系, 比较了方程 (3-27)、(3-37) 和 (3-40) 右端分母中 u^2 项前的系数, 提出了两个新的 $P(u)$ 近似式方程 (3-41) 和 (3-42) 和温度积分近似式方程 (3-43) 和 (3-44), 给出了如图 3-2 和图 3-3 所示的结果.

$$P_{\mathrm{RY}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\frac{\left(1-\dfrac{2}{u}\right)}{\left(1-\dfrac{4.6}{u^2}\right)}=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{RY4.6}}(u) \tag{3-41}$$

$$P_{\mathrm{RY}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\frac{\left(1-\dfrac{2}{u}\right)}{\left(1-\dfrac{5.2}{u^2}\right)}=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}h_{\mathrm{RY5.2}}(u) \tag{3-42}$$

$$\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-4.6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-43}$$

$$\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5.2\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-44}$$

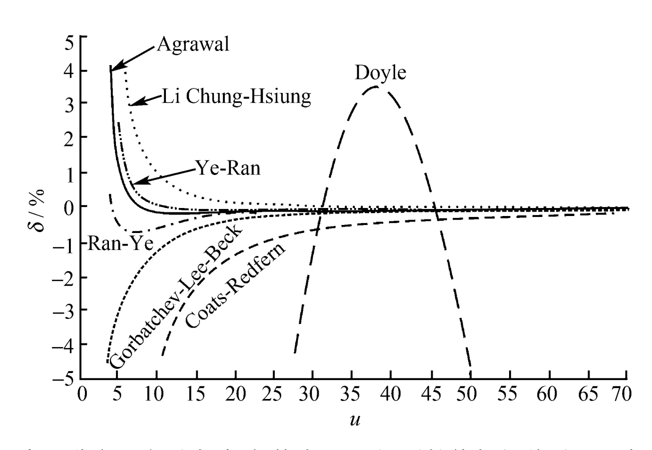


图 3-2 温度积分各近似式解与辛普森 1/3 规则数值解间偏差 (δ) 与 $\boldsymbol{u}$ 的关系

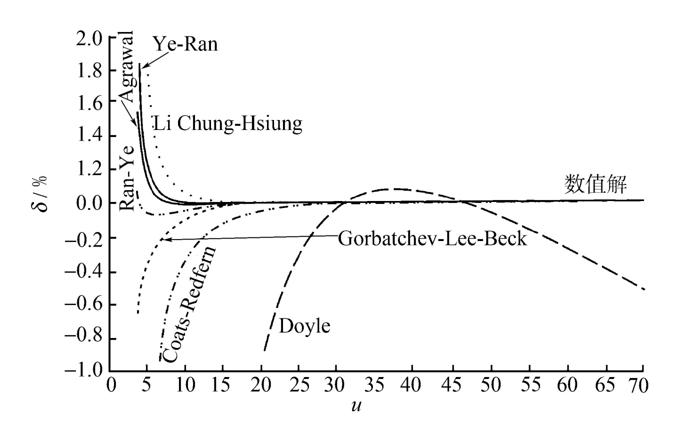


图 3-3　$\lg P(\boldsymbol{u})$ 近似解对数间偏差 (δ) 与 $\boldsymbol{u}$ 的关系

图 3-2 和图 3-3 中的近似式分别如下.

(1) Li Chung-Hsiung 近似式：

$$P_{\mathrm{L}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{6}{u^2}\right)$$

(2) 叶素–冉全印近似式：

$$P_{\mathrm{YR}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{5.2}{u^2}\right)$$

(3) Agrawal 近似式：

$$P_{\mathrm{A}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{5}{u^2}\right)$$

(4) 冉全印–叶素近似式：

$$P_{\mathrm{RY}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{4.6}{u^2}\right)$$

(5) Gorbatchev-Lee-Beck 近似式：

$$P_{\mathrm{G}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\left(\frac{1}{u+2}\right)$$

$$P_{\mathrm{LB}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)\Big/\left(1-\frac{4}{u^2}\right)$$

(6) Coats-Redfern 近似式：

$$P_{\mathrm{CR}}(u)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)$$

(7) Doyle 近似式：

$$P_{\mathrm{D}}(u)=0.004\,84\mathrm{e}^{-1.0516\,u}$$

方程 (3-43) 和 (3-44) 称温度积分的冉全印 – 叶素近似式。它们与 Lee-Beck 近似式 [方程 (3-27)]、Agrawal 近似式 [方程 (3-40)] 和 Li Chung-Hsiung[方程 (3-37)] 相比, 有相似的形式, 差别在于：①前二者分母中 u^2 项系数分别为 4.6 和 5.2, 而后三者的该系数分别为 4、5 和 6；②方程 (3-43) 的准确性更高, 方程 (3-44)u 的适用范围更广, 如表 3-2 所示。

表 3-2 温度积分近似式的应用范围及其准确度

近似式	u 范围		
	δ/ %		
	< 1.0	< 0.1	附注
Agrawal	⩾ 6	⩾ 24	u ⩾7,δ<0.2 %
Li Chung-Hsiung	⩾ 10	⩾ 22	
Gorbatchev-Lee-Beck	⩾ 12	⩾ 42	
Coats-Redfern	⩾ 24	–	
Doyle	–	–	28⩽ u ⩽50, δ<5 %
式 (3-43)	⩾ 7	⩾ 10	
式 (3-44)	⩾ 4	⩾ 35	

依据表 3-2 中数据和 3.3.8 节所述评价原则, 可以认为：冉全印 – 叶素近似式和 Agrawal 近似式最佳、Li Chung-Hsiung 近似式较好、Gorbatchev 近似式次之、Coats-Redfern 近似式再次之、Doyle 近似式最差。

3.3.10 冯仰婕 – 袁军 – 洪专 – 邹文樵 – 戴浩良近似式[113,114]

冯仰婕、袁军等做了上述类似研究, 给出了如图 3-4 所示的结果, 表明了各近似解与数值解间偏差 (δ) 对数随 u 对数的变化规律和各近似式的可靠使用范围, 在此基础上提出了两个新的温度积分近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+6}{u^3+8u^2+16u+8}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-45}$$

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+4}{u^3+8u^2+14u+4}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3-46}$$

图 3-4 中的近似式分别如下.

(1) 初级近似式 [方程 (3-9)]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

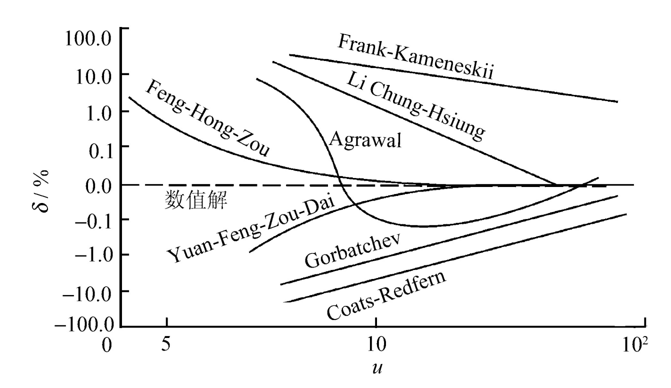


图 3-4　温度积分近似解与数值解间偏差 (δ) 的对数与 $\boldsymbol{u}$ 对数的关系

(2) Li Chung-Hsiung 近似式 [方程 (3-37)]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(3) Agrawal 近似式 [方程 (3-40)]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(4) 冯仰婕–洪专–邹文樵 (Feng-Hong-Zou) 近似式 [方程 (3-46)][113]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+4}{u^3+8u^2+14u+4}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(5) 袁军–冯仰婕–邹文樵–戴浩良 (Yuan-Feng-Zou-Dai) 近似式 [方程 (3-45)][114]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+6}{u^3+8u^2+16u+8}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(6) Gorbatchev 近似式 [方程 (3-20)]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E+2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(7) Coats-Redfern 近似式 [方程 (3-11)]：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

由图 3-4 结果可见：

方程 (3-9) $u>85$, $\delta<2.3$ %；$u<15$, $\delta>12$ %.

方程 (3-37) $u>25$, $\delta<0.1$ %.

方程 (3-40) $u>7$, $\delta<0.1$ %.

方程 (3-46) $2\leqslant u\leqslant 5$, $\delta<1$ %；其中 $u=2$, $\delta=0.8$ %.

方程 (3-45) $u>5$, $\delta<0.1$ %；$u>15$, $\delta<0.01$ %；$u>30$, $\delta<0.001$ %.

方程 (3-20) $u>40$, $\delta<0.1$ %.

方程 (3-11) $u>80$, $\delta<0.1$ %；$u<20$, $\delta>1$ %, $u<6$, $\delta>10$ %.

依据 3.3.8 节所述评价原则, 可以认为袁军–冯仰婕–邹文樵–戴浩良近似式 [方程 (3-45)] 和袁军–洪专–邹文樵近似式 [方程 (3-46)] 有很好的准确度.

3.3.11 Zsakó 近似式 [115]

若将方程 (3-20) 右端分子分母同除以 RT, 并将 $T=E/Ru$ 代入, 则得

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P(u)=\frac{\dfrac{E}{R}\mathrm{e}^{-u}}{u(u+2)} \tag{3-47}$$

其中

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u(u+2)} \tag{3-48}$$

方程 (3-47) 右端分母中引入经验参数 d, 得 Zsokó 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P_{\mathrm{Z}}(u)=\frac{\dfrac{E}{R}\mathrm{e}^{-u}}{(u-d)(u+2)} \tag{3-49}$$

其中

$$P_{\mathrm{Z}}(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{(u-d)(u+2)} \tag{3-50}$$

$$d=\frac{16}{u^2-4u+84} \tag{3-51}$$

由于方程 (3-49) 是在 Gorbatchev 近似式基础上引入经验参数 d 导出的, 所以方程 (3-49) 又称一级半经验近似式。在 $1.6<u\leqslant 18$ 范围内, $P_{\mathrm{Z}}(u)$ 近似值与 $P(u)$ 精确值 [112] 之间的误差小于 0.5 %；在 $18<u\leqslant 36$ 范围内, 二者的误差相同；对于 $u>36$ 的情况, $P_{\mathrm{Z}}(u)$ 值与方程 (3-12) 和 (3-48) 的 $P(u)$ 值的误差相同. 据此表明, 在 $P(u)$ 的一级近似式中, $P_{\mathrm{Z}}(u)$ 近似式最佳、Gorbatchev 的 $P(u)$ 近似式 (3-26) 次之、Coats-Redfern 的 $P(u)$ 近似式 (3-12) 再次之.

3.3.12　MacCallum-Tanner 近似式 [116]

MacCallum-Tanner 法无需对 $P(u)$ 做近似处理, 可以证明, 对于一定的 E 值, $-\lg P(u)$ 与 $1/T$ 为线性关系, 并可表达为

$$-\lg P(u) = u + \frac{a}{T} \tag{3-52}$$

而且, E 对 a 也是线性关系, 可表达为

$$a = y + bE \tag{3-53}$$

于是有

$$-\lg P(u) = u + \frac{y + bE}{T} \tag{3-54}$$

虽然 u 对 E 不是线性关系, 但是 $\lg u$ 对 $\lg E$ 是线性关系, 即

$$\lg u = \lg A' + c \lg E \tag{3-55}$$

于是有

$$-\lg P(u) = A'E^c + \frac{y + bE}{T} \tag{3-56}$$

借助于附录 III 中列出的 $\lg P(u)$ 值计算出相应的常数 (A', c, y, b) 后, 代入式 (3-56), 得

$$-\lg P_{\mathrm{MT}}(u) = 0.4828E^{0.4357} + \frac{0.449 + 0.217E}{0.001T} \tag{3-57}$$

$$P_{\mathrm{MT}}(u) = 10^{-\left(0.4828E^{0.4357} + \frac{0.449+0.217E}{0.001T}\right)} \tag{3-58}$$

方程 (3-57) 称 MacCallum-Tanner 近似式. 式中, E 为活化能, 单位为 $\mathrm{kcal \cdot kJ^{-1}}$ (注：cal 为非法定单位, 1kcal=4186.8J), A 为指前因子, 单位为 $\mathrm{s^{-1}}$.

3.3.13　Krevelen-Heerden-Huntjens 近似式 [117]

若温度积分用式 (3-59) 表示：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \mathrm{d}T = \int_0^T \left[\exp\left(-\frac{T_m}{T}\right)\right]^{\frac{E}{RT_m}} \mathrm{d}T \tag{3-59}$$

且式中 T 与 T_m 满足条件：

$$0.91T_m < T < 1.1T_m \tag{3-60}$$

则可知：

$$\frac{1}{1.1}T_m < T < \frac{1}{0.9}T_m$$

$$0.9 < \frac{T_m}{T} < 1.1$$

$$-0.1 < \frac{T_m}{T} - 1 < 0.1 \tag{3-61}$$

若指数展开式取一级近似, 则有

$$\exp\left(\frac{T_m}{T} - 1\right) = 1 + \frac{T_m}{T} - 1 = \frac{T_m}{T}$$

$$\left[\exp\left(\frac{T_m}{T} - 1\right)\right]^{-1} = \frac{T}{T_m}$$

$$\exp\left(1 - \frac{T_m}{T}\right) = \frac{T}{T_m}$$

$$\mathrm{e} \cdot \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) = \frac{T}{T_m}$$

$$\exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) = \frac{1}{\mathrm{e}}\frac{T}{T_m} = 0.368\frac{T}{T_m} \tag{3-62}$$

将式 (3-62) 代入式 (3-59), 得 Krevelen-Heerden-Huntjens 近似式：

$$\int_0^T \left(0.368\frac{T}{T_m}\right)^{\frac{E}{RT_m}} \mathrm{d}T = \left(\frac{0.368}{T_m}\right)^{\frac{E}{RT_m}} \frac{1}{\left(\dfrac{E}{RT_m}\right) + 1} T^{\frac{E}{RT_m}+1} \tag{3-63}$$

通常, 反应在 $(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_{\max}$ 或 $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\max}$ 和 $(\mathrm{d}^2H/\mathrm{d}^2t) = 0$ 对应温度 (T_p 和 T_i) 附近处完成, 所以式 (3-63) 中 T_m 可视为线性升温条件下完成主反应的温度. 它可以是 DSC 曲线的峰顶温度 T_p, 也可以是 DSC 曲线左拐点对应的温度 T_i, 视反应在 T_p 附近完成还是在 T_i 附近完成而定.

3.3.14 Broido 近似式 [118]

由式 (3-60) 知：

$$T_m \approx T,\ \frac{T}{T_m} = 1,\ \frac{T_m}{T} = 1$$

由式 (3-61) 知：

$$\left(\frac{T_m}{T} - 1\right)^2 = 0,\ \frac{T_m^2}{T^2} = 2\frac{T_m}{T} - 1$$

据此知：

$$\frac{T_m}{T} = 2 - \frac{T}{T_m} \tag{3-64}$$

将方程 (3-64) 代入方程 (3−59), 得 Broido 近似式：

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \int_0^T \left[\exp\left(-\frac{T_m}{T}\right)\right]^{\frac{E}{RT_m}}\mathrm{d}T$$

$$=\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)\left(2-\frac{T}{T_m}\right)\mathrm{d}T$$

$$=\int_0^T \exp\left(-\frac{2E}{RT_m}+\frac{ET}{RT_m^2}\right)\mathrm{d}T = \int_0^T \frac{\exp\left(\dfrac{ET}{RT_m^2}\right)}{\exp\left(\dfrac{2E}{RT_m}\right)}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{RT_m^2}{E}\frac{1}{\exp\left(\dfrac{2E}{RT_m}\right)}\int_0^T \exp\left(\frac{ET}{RT_m^2}\right)\mathrm{d}\left(\frac{ET}{RT_m^2}\right)$$

$$=\frac{RT_m^2}{E\exp\left(\dfrac{2E}{RT_m}\right)}\left[\exp\left(\frac{ET}{RT_m^2}\right)-1\right]\approx\frac{RT_m^2}{E\exp\left(\dfrac{2E}{RT_m}\right)}\exp\left(\frac{ET}{RT_m^2}\right) \tag{3-65}$$

3.3.15 Luke 近似式 [119,120]

引入有理函数 $\pi(u)$, 使 $P(u)=\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\pi(u)$, 于是有

$$\int_0^T \mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}T = \frac{E}{R}P(u) = \frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}P(u) \tag{3-66}$$

其中 $\pi(u)$, $P(u)$ 表达式如表 3-3 所示, 其中一级 $P(u)$ 即为 $P_{\mathrm{G}}(u)$。

我们称方程 (3-66) 为温度积分的 Luke 近似式。

表 3-3 $\pi(u)$、$P(u)$ 表达式

级数	$\pi(u)$	$P(u)$
1	$\dfrac{1}{u+2}$	$\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\dfrac{1}{u+2}$
2	$\dfrac{u+4}{u^2+6u+6}$	$\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\dfrac{u+4}{u^2+6u+6}$
3	$\dfrac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}$	$\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\dfrac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}$
4	$\dfrac{u^3+18u^2+86u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}$	$\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\dfrac{u^3+18u^2+86u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}$

3.3.16 Senum-Yang 近似式[101,120]

Senum-Yang 引入有理函数 $Q(u)$, 使 $P(u)=\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q(u)$, 这样

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{AE}{\beta R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q(u)=\frac{AE}{\beta R}P(u) \tag{3-67}$$

其中 $Q(u)$ 是随 u 缓慢变化的函数, 其值接近 1, 其二级、三级、四级近似式为

$$Q_2(u)=\frac{u^2+4u}{u^2+6u+6} \tag{3-68}$$

$$Q_3(u)=\frac{u^3+10u^2+18u}{u^3+12u^2+36u+24} \tag{3-69}$$

$$Q_4(u)=\frac{u^4+18u^3+88u^2+96u}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120} \tag{3-70}$$

相应的 $P(u)$ 近似式为

$$P_2(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q_2(u) \tag{3-71}$$

$$P_3(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q_3(u) \tag{3-72}$$

$$P_4(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q_4(u) \tag{3-73}$$

为了验证上述近似式是否存在级数越高, 温度积分越精确的问题, Urbanovici 等 [101] 在 u=5～200 范围内考察了温度积分的数值解和方程 (3-71)～(3-73) 的近似解, 计算了前者与后三者间的相对误差. 结果如表 3-4 所示. 由表 3-4 表明, Senum-Yang 的二级、三级近似式优于四级近似式, 并非文献 [54], [121]～[131] 所说的级数越高, 温度积分越精确。

表 3-4 温度积分的 Senum-Yang 二级、三级、四级近似解与数值解间的相对误差 (单位: %)

u	$Q_2(u)$	$Q_3(u)$	$Q_4(u)$
5	-2.354×10^{-1}	-2.393×10^{-2}	9.051×10^{-1}
10	-3.474×10^{-2}	-1.583×10^{-3}	5.324×10^{-1}
20	-3.756×10^{-3}	-6.409×10^{-5}	2.351×10^{-1}
30	-9.154×10^{-4}	-8.179×10^{-6}	1.308×10^{-1}
40	-3.239×10^{-4}	-1.781×10^{-6}	8.304×10^{-2}
50	-1.422×10^{-4}	-5.296×10^{-7}	5.734×10^{-2}
75	-3.092×10^{-5}	-5.540×10^{-8}	2.832×10^{-2}
100	-1.028×10^{-5}	-1.080×10^{-8}	1.683×10^{-2}
150	-2.136×10^{-6}	-1.040×10^{-9}	7.909×10^{-3}
200	-6.933×10^{-7}	-1.935×10^{-10}	4.578×10^{-3}

3.3.17　Šesták-Šatava-Wendlandt 近似式 [132(a)]

Šesták-Šatava-Wendlandt 近似式于 1973 年提出, 适用范围为 $9< u <174$, $P(u)$ 表达式为

$$P_{\mathrm{ssw}}(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\left(\frac{674.567+57.412u-6.055u^2-u^3}{1699.066+841.655u+49.313u^2-8.02u^3-u^4}\right)\tag{3-74}$$

据此有

$$\int_0^T \mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P_{\mathrm{ssw}}(u)\tag{3-75}$$

3.3.18　Tang-Liu-Zhang-Wang-Wang 近似式[132(b)]

我国学者唐万军等在 $15<u<55$ 范围内建立了类似式 (3-25) 的温度积分近似式 [132(b)]:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{1.001\ 988\ 82E+1.873\ 911\ 98RT}\tag{3-76}$$

并由 $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P\left(u\right)$, 得

$$P_{\mathrm{T}}\left(u\right)=\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\left(\frac{1}{1.001\ 988\ 82u+1.873\ 911\ 98}\right)\tag{3-77}$$

表 3-5　温度积分近似式的应用范围及其准确度

近似式	u 范围		
	δ/ %		
	<0.1	<1.0	<2.0
Agrawal	$\geqslant 25$	$\geqslant 6$	$\geqslant 5$
Li Chung-Hsiung	$\geqslant 22$	$\geqslant 10$	$\geqslant 8$
Gorbatchev	$\geqslant 42$	$\geqslant 12$	$\geqslant 8$
Coats-Redfern	–	$\geqslant 24$	$\geqslant 17$
Tang-Liu-Zhang-Wang-Wang	$\geqslant 14$	$\geqslant 7$	$\geqslant 5$

若以同一准确度下, u 的适用范围越大近似值越优的观点来评价近似式的优劣, 则由表 3-5 所列数据可见, Tang-Liu-Zhang-Wang-Wang 近似式最佳, Li Chung-Hsiung 近似式次之, Agrawal 近似式再次之, Gorbatchev 近似式最差。

3.4 $P(u)$ 表达式和温度积分近似式一览表

为了便于比较, 上述 $P(u)$ 表达式和温度积分近似式一并汇于表 3-6 中.

表 3-6 $P(u)$ 表达式和温度积分近似式一览表

序号	名称	$P(u)$	$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$
1	Frank-Kameneskii 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)$	$\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
2	Coats-Redfern 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)$	$\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
3	Doyle 近似式	$0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516u}$	$\frac{E}{R}\times 0.004\ 84\exp\left(-\frac{1.0516E}{RT}\right)$
4	Gorbatchev 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\left[\frac{1}{(u+2)}\right]$	$\frac{RT^2}{E+2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
5	Tang-Liu-Zhang-Wang-Wang近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\times\left[\frac{1}{(1.001\ 988\ 82u+1.873\ 911\ 98)}\right]$	$\frac{RT^2\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{1.001\ 988\ 82E+1.873\ 911\ 98RT}$
6	Lee-Beck 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\frac{\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)}{1-\frac{4}{u^2}}$	$\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-4\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
7	冉全印–叶素近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\frac{\left(1-\frac{2}{u}\right)}{\left(1-\frac{4.6}{u^2}\right)}$	$\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-4.6\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
8	Agrawal 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(\frac{1-\frac{2}{u}}{1-\frac{5}{u^2}}\right)$	$\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
9	叶素–冉全印近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\frac{\left(1-\frac{2}{u}\right)}{\left(1-\frac{5.2}{u^2}\right)}$	$\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-5.2\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
10	Li Chung-Hsiung 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(\frac{1-\frac{2}{u}}{1-\frac{6}{u^2}}\right)$	$\frac{RT^2}{E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

续表

序号	名称	$P(u)$	$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$
11	冯仰婕–洪专–邹文樵近似式		$\frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+4}{u^3+8u^2+14u+4}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
12	袁军–冯仰婕–邹文樵–戴浩良近似式		$\frac{RT^2}{E}\left(\frac{u^2+6u+6}{u^3+8u^2+16u+8}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
13	Zsakó 近似式	$\mathrm{e}^{-u}\frac{1}{(u+2)\left(u-\frac{16}{u^2-4u+84}\right)}$	$\frac{E}{R}\times \left\{\frac{1}{\left(\frac{E}{RT}+2\right)\left[\frac{E}{RT}-\frac{16}{(E/RT)^2-4(E/RT)+84}\right]}\right\}\times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
14	MacCallum-Tanner 近似式	$10^{-\left(0.4828E^{0.4357}+\frac{0.449+0.217E}{0.001T}\right)}$	$\frac{E}{R}\times 10^{-\left(0.4828E^{0.4357}+\frac{0.449+0.217E}{0.001T}\right)}$
15	Krevelen-Heer den-Huntjens 近似式		$\left(\frac{0.368}{T_m}\right)^{\frac{E}{RT_m}}\frac{1}{\left(\frac{E}{RT_m}\right)+1}T^{\frac{E}{RT_m}+1}$
16	Broido 近似式		$\frac{RT_m^2}{E\exp\left(-\frac{2E}{RT_m}\right)}\exp\left(\frac{ET}{RT_m^2}\right)$
17	Luke 近似式	$P_1(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{1}{u+2}=P_{\mathrm{G}}(u)$ $P_2(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{u+4}{u^2+6u+6}$ $P_3(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}$ $P_4(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{u^3+18u^2+86u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}$	$\frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{1}{u+2}$ $\frac{E}{R}P_2(u)$ $\frac{E}{R}P_3(u)$ $\frac{E}{R}P_4(u)$
18	Šesták-Šatava-Wendlandt 近似式	$P_{\mathrm{ssw}}(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\times \frac{674.567+57.412u-6.055u^2-u^3}{1699.066+841.655u+49.313u^2-8.02u^3-u^4}$	$\frac{E}{R}P_{\mathrm{ssw}}(u)$
19	Senum-Yang 近似式	$P_2(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{u+4}{u^2+6u+6}=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\frac{u^2+4u}{u^2+6u+6}$ $P_3(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\frac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}$ $P_4(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\times \frac{u^3+18u^2+88u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}$	$\frac{E}{R}P_2(u)$ $\frac{E}{R}P_3(u)$ $\frac{E}{R}P_4(u)$

3.5 $\int_0^T T'^m \exp\left(-\dfrac{E}{RT'}\right) \mathrm{d}T'$ 的计算 [133]

设

$$I(m,T) = \int_0^T T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right) \mathrm{d}T' \tag{3-78}$$

令 $t' = \dfrac{E}{RT'}$, 则

$$T' = \frac{E}{Rt'},\ \mathrm{d}T' = -\frac{E}{Rt'^2}\mathrm{d}t'$$

当 $T' \to 0$ 时, $t' \to \infty$; 当 $T' = T$ 时, $t' = t = \dfrac{E}{RT}$, 这时式 (3-78) 变为

$$I(m,T) = \int_\infty^t \left(\frac{E}{Rt'}\right)^m \exp(-t') \left(-\frac{E}{Rt'^2}\right) \mathrm{d}t' = \left(\frac{E}{R}\right)^{m+1} \int_t^\infty \frac{\exp(-t')}{t'^{(m+2)}} \mathrm{d}t' \tag{3-79}$$

若采用文献 [134] 中的积分表示法

$$\varGamma(m,t) = \int_t^\infty \frac{\exp(-t')}{t'^{(-m+1)}} \mathrm{d}t' \tag{3-80}$$

其中 $\varGamma(m,t)$ 是补余不完全 gamma 函数.

则方程 (3-79) 可表示成

$$I(m,T) = \left(\frac{E}{R}\right)^{m+1} \varGamma(-m-1,t) \tag{3-81}$$

为了计算 $I(m,T)$, 必须先算 $\varGamma(m,t)$. 对于 $t < m+1$, $\varGamma(m,t)$ 可用文献 [135] 中的连分数表示式计算：

$$\varGamma(m,t) = \cfrac{t^m \mathrm{e}^{-t}}{t + \cfrac{1-m}{1 + \cfrac{1}{t + \cfrac{2-m}{1 + \cfrac{2}{t + \cfrac{3-m}{1+\cdots}}}}}} \tag{3-82}$$

式 (3-82) 的值可用差商算法计算 [136,137]. 用连分数表示式的优点是收敛快且精度高.

对于 $t > m+1$, $\varGamma(m,t)$ 可用级数展开式 (3-83)[134] 计算：

$$\varGamma(m,t) = 1 - \exp(-t) t^m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varGamma(m)}{\varGamma(m+1+n) t^n} \tag{3-83}$$

$\Gamma(z)$ 是 gamma 函数, 其值可用 Roy 等 [138] 提出的算法计算.

最后, $I(m,T)$ 值用 Gauss-Legendre 数值积分法 [134] 计算. 按照该算法, 任何积分

$$J = \int_a^b f(x)\mathrm{d}x$$

都可通过变换 $x = 0.5[(b-a)z + b + a]$ 化成 $-1\sim+1$ 的积分, 由此得

$$J = 0.5(b-a)\int_{-1}^{+1} f[0.5\left((b-a)z + b + a\right)]\mathrm{d}z \tag{3-84}$$

在 Gauss-Legendre 积分法中, 方程 (3-84) 中的定积分用适当分布在 $-1\sim+1$ 的一些特殊点 V_j 上的函数值的加权和来逼近. 如果取 n 项, 式 (3-84) 变为

$$J = 0.5(b-a)\sum_{j=1}^{n} f[0.5(b-a)V_j + 0.5(b+a)]g_j \tag{3-85}$$

式中, V_j 和 $g_j(j = 1-n)$ 分别为 Gauss-Legendre 点和 Gauss-Legendre 权因子。不同 n 的 V_j 和 g_j 值可在文献 [134] 中找到。

为了精确计算 $I(m,T)$ 的值, Singh 等 [133] 把区间 (0, T) 划分为一些子区间:

$$\begin{aligned} I(m,T) = &\int_0^{T_1} T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)\mathrm{d}T' + \int_{T_1}^{T_2} T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)\mathrm{d}T' \\ &+ \cdots + \int_{T_n}^{T} T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)\mathrm{d}T' \end{aligned} \tag{3-86}$$

取 $T_1 = 10\mathrm{K}$, $T_2 = 20\mathrm{K}$ 等. 对于每一个子区间, 积分方程 (3-87) 为

$$I(m,T) = \int_{T_i}^{T} T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)\mathrm{d}T' \tag{3-87}$$

用 32 点 Gauss-Legendre 积分法计算.

习 题

[3-1] 什么是转化率函数积分、温度积分、Boltzmann 因子积分? 温度积分数学上有解析解吗?

[3-2] 若 $P(u) = \dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1 - \dfrac{2!}{u}\right)$, $20 \leqslant u \leqslant 60$, $u = \dfrac{E}{RT}$, 则有关系式:

$$\lg P(u) = -2.3807 - 0.4554\frac{E}{RT} \tag{1}$$

$$\lg P(u) = -2.8384 - 0.4760\frac{E}{RT} \tag{2}$$

$$\lg P(u) = -1.7043 - 0.4959\frac{E}{RT} \tag{3}$$

试证明之.

[3-3]　试由关系式 $P(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1 - \frac{2!}{u}\right)$, $m \leqslant u \leqslant L$, $u = \frac{E}{RT}$, 证明通式

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] + 0.434\ 294\left[\ln\left(\frac{4(m+n-4)}{(m+n)^3}\right) + 3 - \frac{m+n}{m+n-4}\right]$$
$$-0.434\ 294\left[\frac{(m+n)^2 - 24}{(m+n)(m+n-4)}\right]\frac{E}{RT}$$

成立.

[3-4]　根据附录中 Zsakó 的数据：T_i, $E_{a,i}$, $[-\lg P(u)]_i (i = 1, 2, \cdots, 955)$, 写出关系式：

$$\ln P(u) = a\ln u + bu + c \tag{1}$$

和

$$\ln P(u) = d + eu \tag{2}$$

[3-5]　简述温度积分 $\varLambda(T) = \int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 精确解的 5 种数值积分方法：

(1) 梯形积分法;

(2) 辛普森积分法;

(3) 牛顿–柯特斯积分法;

(4) 逐次分半加速积分法;

(5) 高斯积分法.

[3-6]　简述温度积分近似解与积分法处理热分析曲线的关系.

[3-7]　试由关系式：$G(\alpha) = kt = \frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$, $T = T_0 + \beta t$, $k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, $\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(\frac{1}{u^0} - \frac{2!}{u}\right)$, $u = \frac{E}{RT}$, 导出：

(1) $\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$;

(2) $\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left(1 - \frac{6R^2T^2}{E^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$;

(3) $\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left[1 - \frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$.

第 4 章　热分析曲线的动力学分析 —— 积分法

4.1　Phadnis 法[139]

联立方程 (2-7)、(3-5) 和 (3-10), 得

$$G(\alpha)f(\alpha)=\frac{RT^2}{E}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} \tag{4-1}$$

方程 (4-1) 由 Phadnis 等提出. 对于合适的机理函数, $G(\alpha)f(\alpha)$ 与 $T^2\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$ 成线性关系, 由此求出 E 值, 但无法求出 A 值.

4.2　冯仰婕–陈炜–邹文樵法[140]

由方程 (4-1) 知,

$$g(\alpha)=\int\frac{\mathrm{d}\alpha}{G(\alpha)f(\alpha)}=\int\frac{E}{RT^2}\mathrm{d}T=-\frac{E}{RT}+\text{constant} \tag{4-2}$$

由 $g(\alpha)$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图得一直线, 由此直线斜率得 E, 进而由方程 (2-7) 求得 A 值.

4.3　Coats-Redfern 法[105]

联立方程 (3-2) 和 (3-11), 并设 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 对 $P(u)$ 作一级近似, 则有

$$\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n}=\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-3}$$

积分方程 (4-3), 整理, 两边取对数, 得

$$\text{当}n\neq 1\text{时},\quad \ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{4-4}$$

$$\text{当}n=1\text{时},\quad \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{4-5}$$

方程 (4-4) 和 (4-5) 即为 Coats-Redfern 方程.

由于对一般的反应温区和大部分的 E 值而言, $\frac{E}{RT} \gg 1$, $\left(1-\frac{2RT}{E}\right) \approx 1$, 所以方程 (4-4) 和 (4-5) 右端第一项几乎都是常数, 当 $n \neq 1$ 时, $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图; 而 $n=1$ 时, $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 都能得到一条直线, 其斜率为 $-\frac{E}{R}$(对正确的 n 值而言).

对于方程 (4-4) 和 (4-5) 右端第一项不是常数的情况, 则分别考虑如下评价函数 $\Omega(A,E,n)$ 和 $\Omega(A,E)$ 的最小值：

$$\Omega = \sum_{i=1}^{L}[\text{方程 (4-4)左端项} - \text{方程 (4-4) 右端项}]^2$$

$$\Omega = \sum_{i=1}^{L}[\text{方程 (4-5) 左端项} - \text{方程 (4-5) 右端项}]^2$$

从 $\Omega(A,E,n)$ 和 $\Omega(A,E)$ 取极小值导出计算动力学参数的正规方程组, 据此方程组分别解出 E、A、n 以及 E 和 A 值. 该法简称评价函数法. 或把方程 (4-4) 和 (4-5) 改写为

$$\text{当}n \neq 1\text{时}, \quad \ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)\left(1-\frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{4-6}$$

$$\text{当}n = 1\text{时}, \quad \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2\left(1-\frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{4-7}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法求 E、A、n 值, 该法简称迭代法.

若 $\alpha \to 0$, 化学反应为零级, 则方程 (4-4) 变为

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{4-8}$$

由 $\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right)$-$\frac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率得 E 值, 截距得 A 值.

若将方程 (3-5) 与初级近似 $P(u)$ 式 (3-10) 联立, 并对两边取对数, 则得另一种 Coats-Redfern 积分式：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{4-9}$$

由 $\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right)$-$\frac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率得 E 值, 截距得 A 值.

4.4 改良 Coats-Redfern 法[141,142]

将式 (2-7) 分离变量, 两边积分, 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)T^2} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\frac{1}{T^2}\mathrm{d}T = \frac{AR}{\beta E}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right] \tag{4-10}$$

由于 $\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \approx 0$, 所以式 (4-10) 变为

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)T^2} = \frac{AR}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-11}$$

若取 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, 并对方程 (4-11) 两边取自然对数, 则有

$$\ln\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \tag{4-12}$$

将一组实验数据 $[T_i, \alpha_i\ (\ i=1,2,\cdots,m)]$ 代入方程 (4-12), 得

$$\ln\int_0^{\alpha_i} \frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT_i} \quad (i=1,2,\cdots,m) \tag{4-13}$$

令 $y_i = \ln\int_0^{\alpha_i}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n T^2}$, $x_i = \frac{1}{T_i}$ 得方程组

$$y_i = ax_i + b \qquad (i=1,\ 2,\ \cdots,m) \tag{4-14}$$

其中

$$a = -\frac{E}{R}, \qquad b = \ln\frac{AR}{\beta E}$$

用最小二乘法解此方程组, 得

$$\begin{cases} a = \dfrac{m\sum\limits_{i=1}^m x_i y_i - \sum\limits_{i=1}^m x_i \sum\limits_{i=1}^m y_i}{m\sum\limits_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum\limits_{i=1}^m x_i\right)^2} \\ b = \overline{y} - a\overline{x} \end{cases} \tag{4-15}$$

这里 $\overline{y} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^m y_i$, $\overline{x} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^m x_i$, 由此得到

$$E = -aR, \qquad A = -a\beta\mathrm{e}^b$$

为了求 y_i, 令 $p(\alpha)=\dfrac{1}{(1-\alpha)^n T^2}$, $P(\alpha)=\int_0^{\alpha} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha$

$$\begin{aligned}P(\alpha_i)&=\int_0^{\alpha_i} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha=\int_0^{\alpha_{i-1}} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha+\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha\\&=P(\alpha_{i-1})+\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha \qquad (i=1,2,\cdots,m)\end{aligned} \tag{4-16}$$

其中 $\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha$ 用梯形积分公式 (4-17) 近似计算：

$$\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} p(\alpha)\mathrm{d}\alpha=\frac{1}{2}\left(\alpha_i-\alpha_{i-1}\right)\left[p(\alpha_i)+p(\alpha_{i-1})\right] \tag{4-17}$$

其中

$$p(\alpha_i)=\frac{1}{(1-\alpha_i)^n T_i^2} \quad p(\alpha_{i-1})=\frac{1}{(1-\alpha_{i-1})^n T_{i-1}^2}$$

α_0 表示 T_0 时已反应物的分数, 显然 α_0=0, 约定 $P(\alpha_0)$=0, 由此对 $i=1,2,\cdots,m$, 就可递推计算出全部 $P(\alpha_i)$, 反应级数 n 在 0~2 区间上以步长 0.1 改变, 将原始数据代入方程 (4-13), 得相关系数最佳时的 n、E 和 A 值.

4.5 Flynn-Wall-Ozawa 法[45,46]

联立方程 (3-5) 和 (3-17), 得 Ozawa 公式：

$$\lg\beta=\lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right)-2.315-0.4567\frac{E}{RT} \tag{4-18}$$

方程 (4-18) 中的 E, 可用以下两种方法求得.

方法 1：由于不同 β_i 下各热谱峰顶温度 $T_{\mathrm{p}i}$ 处各 α 值近似相等, 因此可用 $\lg\beta$-$\dfrac{1}{T}$ 成线性关系来确定 E 值.

令

$$\begin{aligned}Z_i&=\lg\beta_i\\y_i&=1/T_{\mathrm{p}i} \quad (i=1,2,\cdots,L)\\a&=-0.4567\frac{E}{R}\\b&=\lg\frac{AE}{RG(\alpha)}-2.315\end{aligned}$$

这样由式 (4-18) 得线性方程组

$$Z_i = ay_i + b \quad (i = 1, 2, \cdots, L)$$

解此方程组求出 a, 从而得 E 值.

方法 2：由于在不同 β_i 下, 选择相同 α, 则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, 这样 $\lg\beta$ 与 $\dfrac{1}{T}$ 就成线性关系, 从斜率可求出 E 值.

从实验得原始数据表

$$\left.\begin{array}{c} \beta_1 : T_{11}, T_{12}, \cdots, T_{1k_1} \\ \alpha_{11}, \alpha_{12}, \cdots, \alpha_{1k_1} \\ \beta_2 : T_{21}, T_{22}, \cdots, T_{2k_2} \\ \alpha_{21}, \alpha_{22}, \cdots, \alpha_{2k2} \\ \beta_L : T_{L1}, T_{L2}, \cdots, T_{Lk_L} \\ \cdots\cdots \\ \alpha_{L1}, \alpha_{L2}, \cdots, \alpha_{Lk_L} \end{array}\right\} \tag{4-19}$$

式中, T_{ij} 和 $\alpha_{ij}(i = 1, 2, \cdots, L; j = 1, 2, \cdots, k_i)$ 为互相对应的反应温度和反应深度; 而 k_i 为升温速率 β_i 时的实验中所取的数据点个数.

实际计算中 α 分别取 $0.10, 0.15, 0.20, \cdots, 0.80$, 利用原始数据表 (4-19) 和抛物线插入方法可计算出这些 α 值所对应的 T 值. 因此, 对任一固定的 α 值, 我们可得一组数据 $(\beta_i, T_i)(i = 1, 2, \cdots, L)$, 代入方程 (4-18) 就得到一个线性方程组, 从而算出 E 值. 具体求解过程和方法 1 相同. 对每个 α 都可求出一个 E 值, 对所有这些值进行逻辑分析, 以便确定出合理的活化能值.

Ozawa 法避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值, 与其他方法相比, 它避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差. 因此, 它往往被其他学者用来检验由他们假设反应机理函数的方法求出的活化能值, 这是 Ozawa 法的一个突出优点.

4.6　Gorbatchev 法[107]

联立方程 (3-5) 和 (3-20), 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta(E + 2RT)}\right] - \frac{E}{RT} \tag{4-20}$$

若方程 (4-20) 右端第一项近似为常数, 则对于合适的 $G(\alpha), \ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\dfrac{1}{T}$ 的关系为一直线. 由此从斜率求 E 值, 截距得 A 值.

若方程 (4-20) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-20) 改为

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)(E+2RT)}{T^2}\right]=\ln\left(\frac{AR}{\beta}\right)-\frac{E}{RT} \tag{4-21}$$

采用迭代法和线性最小二乘法结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.7 Lee-Beck 法[108]

联立方程 (3-5) 和 (3-27), 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-4\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-22}$$

若方程 (4-22) 右端第一项视为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系为一直线. 据此, 从斜率得 E 值, 从截距得 A 值.

若方程 (4-22) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-22) 改为

$$\ln\left\{\frac{G(\alpha)}{T^2\left[\left(1-2\frac{RT}{E}\right)\Big/\left(1-4\frac{RT}{E}\right)^2\right]}\right\}=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{4-23}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.8 Li Chung-Hsiung 法[109]

联立方程 (3-5) 和 (3-37), 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-24}$$

若方程 (4-24) 右端第一项视为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$-$\frac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此从直线斜率求 E 值, 截距得 A 值.

若方程 (4-24) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-24) 改为

$$\ln\left\{\frac{G(\alpha)}{T^2\left[\dfrac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]}\right\}=-\frac{E}{RT}+\ln\frac{AR}{\beta E} \tag{4-25}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.9 Agrawal 法[110]

联立方程 (3-5) 和 (3-40), 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-26}$$

若方程 (4-26) 右端第一项几乎为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^2}\right]$-$\dfrac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此从直线斜率求 E 值, 截距得 A 值.

若方程 (4-26) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-26) 改为

$$\ln\left\{\frac{G(\alpha)}{T^2\left[\dfrac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]}\right\}=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{4-27}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.10 冉全印–叶素法[111,112]

将方程 (3-5) 和 (3-43), 方程 (3-5) 和 (3-44) 分别联立, 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-4.6\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-28}$$

和

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{1-2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1-5.2\left(\frac{RT}{E}\right)^2}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-29}$$

若方程 (4-28) 和 (4-29) 右端第一项几乎为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, 上述两式中 $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$-$\frac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此从直线斜率求 E 值, 截距得 A 值.

若方程 (4-28) 和 (4-29) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法分别求 E、A 和逻辑上合理 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-28) 和 (4-29) 右端第一项中的中括号项分别移至方程左端中括号项的分母中, 再分别采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法, 求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.11 冯仰婕–袁军–洪专–邹文樵–戴浩良法[113,114]

将方程 (3-5) 和 (3-45), 方程 (3-5) 和 (3-46) 分别联立, 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^2+6\left(\frac{E}{RT}\right)+6}{\left(\frac{E}{RT}\right)^3+8\left(\frac{E}{RT}\right)^2+16\left(\frac{E}{RT}\right)+8}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-30}$$

和

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left[\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^2+6\left(\frac{E}{RT}\right)+4}{\left(\frac{E}{RT}\right)^3+8\left(\frac{E}{RT}\right)^2+14\left(\frac{E}{RT}\right)+4}\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{4-31}$$

若方程 (4-30) 和 (4-31) 右端第一项几乎为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, 上述两式中 $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$-$\frac{1}{T}$ 关系均为一直线, 由此可从各自直线斜率求 E 值, 各自截距得 A 值.

若方程 (4-30) 和 (4-31) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法分别求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-30) 和 (4-31) 右端第一项中的中括号项分别移至方程左端中括号项的分母中, 再分别采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法, 求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.12 Zsakó 法[115]

联立方程 (3-5)、(3-49)、(3-50) 和 (3-51), 得

$$\ln[G(\alpha)]=\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\left\{\frac{1}{\left(\frac{E}{RT}+2\right)\left[\frac{E}{RT}-\frac{16}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2-4\left(\frac{E}{RT}\right)+84}\right]}\right\}\right)-\frac{E}{RT} \tag{4-32}$$

若方程 (4-32) 右端第一项视为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln[G(\alpha)]$-$\frac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此求出 E 和 A 值.

若方程 (4-32) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法分别求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-32) 改写为

$$\ln\left(\left\{G(\alpha)\cdot\left(\frac{E}{RT}+2\right)\left[\frac{E}{RT}-\frac{16}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2-4\left(\frac{E}{RT}\right)+84}\right]\right\}\right)=\ln\frac{AE}{\beta R}-\frac{E}{RT} \tag{4-33}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法, 求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.13 MacCallum-Tanner 法[116]

联立方程 (3-5) 和 (3-57), 得

$$\lg[G(\alpha)]=\lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right)-0.4828E^{0.4357}-\frac{0.449+0.217E}{0.001}\frac{1}{T} \tag{4-34}$$

对于合适的 $G(\alpha)$, $\lg[G(\alpha)]-\frac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此从斜率求 E 值 [式 (4-34) 中 E 的单位为 $\mathrm{kcal\cdot mol^{-1}}$], 从截距得 A 值.

4.14 Šatava–Šesták 法[143]

将方程 (4-18) 改写为

$$\lg G(\alpha)=\lg\frac{A_{\mathrm{s}}E_{\mathrm{s}}}{R\beta}-2.315-0.4567\frac{E_{\mathrm{s}}}{RT} \tag{4-35}$$

方程 (4-35) 称 Šatava-Šesták 方程. 式中 $G(\alpha)$ 取自表 4-1 中给出的 30 种形式.

计算中使用的实验数据和原始数据相同, 对于固定的 β_i, 将对应的 T_{ij} 和 α_{ij} 的数值代入方程 (4-35) 就得到包含 k_i 个方程的一个方程组

$$\lg G(\alpha_{ij}) = \lg \frac{A_{\rm s}E_{\rm s}}{R\beta_i} - 2.315 - 0.4567\frac{E_{\rm s}}{RT_{ij}} \quad (i\text{固定}, j=1,2,\cdots,k_i) \tag{4-36}$$

由于 β_i 固定, $\lg \dfrac{A_{\rm s}E_{\rm s}}{R\beta_i}$ 就是一个常数, 所以方程组 (4-36) 是一个线性方程组, 从而可利用线性最小二乘法求解.

令

$$Z_j = \lg G(\alpha_{ij})$$
$$y_j = \frac{1}{T_{ij}}$$
$$a = -0.4567\frac{E_{\rm s}}{R}$$
$$b = \lg \frac{A_{\rm s}E_{\rm s}}{\beta_i R} - 2.315$$

这样方程组 (4-36) 变为

$$Z_j = ay_j + b \quad (j=1,2,\cdots,k_i) \tag{4-37}$$

由此求出 $E_{\rm s}$ 和 $A_{\rm s}$.

对于每个固定的 $\beta_i(i=1,2,\cdots,L)$ 和表 4-1 中的每个机理函数 $G(\alpha)$, 利用上述方法都可以计算出对应的 $E_{\rm s}$ 和 $A_{\rm s}$ 值. 通常, 要求保留满足条件 $0< E_{\rm s} <400\text{kJ·mol}^{-1}$ 的 $E_{\rm s}$ 及其相应的 $\lg(A_{\rm s})$; 分别用这些 $E_{\rm s}$ 与 Ozawa 法计算出的 $E_{\rm o}$ 相比较, 找出满足条件 $|(E_{\rm o}-E_{\rm s})/E_{\rm o}| \leqslant 0.1$ 的 $E_{\rm s}$, 分别用 $\lg A_{\rm s}$ 与下章介绍的 Kissinger 法求得的 $\lg A_{\rm k}$ 相比较, 找出满足 $\left|\dfrac{\lg A_{\rm s} - \lg A_{\rm k}}{\lg A_{\rm k}}\right| \leqslant 0.2$ 的 $\lg A_{\rm s}$. 对于符合上述要求的 $G(\alpha)$, 计算出相关系数和剩余方差值.

表 4-1　30 种机理函数的积分形式

函数序号	积分形式机理函数, $G(\alpha)$
1	α^2
2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{2/3}$
$4\sim5$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^n \quad \left(n=2,\frac{1}{2}\right)$
6	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
7	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
8	$[(1/(1+\alpha))^{1/3}-1]^2$
9	$-\ln(1-\alpha)$

续表

函数序号	积分形式机理函数, $G(\alpha)$
$10\sim16$	$[-\ln(1-\alpha)]^n \quad \left(n=\frac{2}{3},\frac{1}{2},\frac{1}{3},4,\frac{1}{4},2,3\right)$
$17\sim22$	$1-(1-\alpha)^n \quad \left(n=\frac{1}{2},3,2,4,\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$
$23\sim27$	$\alpha^n \quad \left(n=1,\frac{3}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$
28	$(1-\alpha)^{-1}$
29	$(1-\alpha)^{-1}-1$
30	$(1-\alpha)^{-1/2}$

Šatava-Šesták 法仅适用于非等温固相热分解动力学的研究, 由于推导严密、判断有据, 因此一般认为用此法求出的结果比较合理.

4.15 一般积分法[105]

联立方程 (3-5) 和 (3-11), 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{4-38}$$

若方程 (4-38) 右端第一项几乎是常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 成线性关系, 由此求出 E 和 A 值. 若方程 (4-38) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把方程 (4-38) 改写为

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2\left(1-\frac{2RT}{E}\right)}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}-\frac{E}{RT} \tag{4-39}$$

采用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

4.16 普适积分法[70,96]

普适积分法方程的导出, 有如下两条途径:

途径一, 联立方程 (2-3)、(2-5) 和 (2-6), 得热分解动力学的普适积分方程:

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\,(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-40}$$

途径二, 将方程 (2-22) 两边积分, 得

$$\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{4-41}$$

令 $u=\dfrac{E}{RT}, u_0=\dfrac{E}{RT_0}$, 方程 (4-41) 右端积分项用 J 表示, 有

$$
\begin{aligned}
J &= \int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \int_{T_0}^{T}\left(1+\frac{E}{RT}-\frac{ET_0}{RT^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \int_{T_0}^{T}\left(1+\frac{E}{RT}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T-\int_{T_0}^{T}\frac{ET_0}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \int_{u_0}^{u}(1+u)\,\mathrm{e}^{-u}\left(-\frac{E}{R}\frac{1}{u^2}\right)\mathrm{d}u-\int_{u_0}^{u}T_0\left(-\mathrm{e}^{-u}\right)\mathrm{d}u \\
&= \frac{E}{R}\int_{u_0}^{u}\left(\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}+\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\right)\mathrm{d}u+T_0\left(\mathrm{e}^{-u_0}-\mathrm{e}^{-u}\right)
\end{aligned}
\tag{4-42}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u &= \int_{u_0}^{u}\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)'\mathrm{d}u=\left.\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\right|_{u_0}^{u}-\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\mathrm{d}u \\
&= \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u_0}}{u_0}-\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\mathrm{d}u
\end{aligned}
\tag{4-43}
$$

整理方程 (4-43), 得

$$
\int_{u_0}^{u}\left(\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}+\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\right)\mathrm{d}u=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u_0}}{u_0}
\tag{4-44}
$$

将方程 (4-44) 代入方程 (4-42), 并回到原变量, 得

$$
J=\frac{E}{R}\left(\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u_0}}{u_0}\right)+T_0\left(\mathrm{e}^{-u_0}-\mathrm{e}^{-u}\right)=(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)
\tag{4-45}
$$

将方程 (4-45) 代入方程 (4-41), 即得普适积分方程 (4-40).

为了用积分方程逻辑选择出最概然机理函数, 并求出相应的动力学参数 E、A, 为此把方程 (4-40) 改写成如下对数形式:

$$
\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}
\tag{4-46}
$$

由一条 TG 或 DSC 曲线可以得到原始数据: T_i, $\alpha_i(i=1,2,\cdots,m)$ 和 T_0, 利用这些数据和线性最小二乘法处理方程 (4-46), 由斜率求 E, 截距求 A. 其中 $G(\alpha)$ 选取表 4-1 中所列各种不同形式.

4.17　Krevelen-Heerden-Huntjens 法[117]

联立方程 (3-2) 和 (3-63), 并两边取对数, 得

$$\ln[G(\alpha)] = \ln\left[\frac{A}{\beta}\left(\frac{0.368}{T_m}\right)^{\frac{E}{RT_m}}\left(\frac{E}{RT_m}+1\right)^{-1}\right] + \left(\frac{E}{RT_m}+1\right)\ln T \tag{4-47}$$

当 $f(\alpha) = (1-\alpha)$ 时, 则有

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \ln\left[\frac{A}{\beta}\left(\frac{0.368}{T_m}\right)^{\frac{E}{RT_m}}\left(\frac{E}{RT_m}+1\right)^{-1}\right] + \left(\frac{E}{RT_m}+1\right)\ln T \tag{4-48}$$

对于合适的 $G(\alpha)$, 由 $\ln[G(\alpha)]$ 或 $\ln\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$ 对 $\ln T$ 作图, 由直线斜率求 E, 截距求 A.

4.18　Broido 法[118]

联立方程 (3-2) 与 (3-65), 整理后两边取对数, 得

$$\ln[G(\alpha)] = \ln\left[\frac{ART_m^2}{\beta E\exp\left(\frac{2E}{RT_m}\right)}\right] + \frac{E}{RT_m^2}T \tag{4-49}$$

将式 (3-60) 的推导式 $T_m = T$ 代入方程 (4-49) 右端第二项, 则得

$$\ln[G(\alpha)] = \ln\left[\frac{ART_m^2}{\beta E\exp\left(\frac{2E}{RT_m}\right)}\right] + \frac{E}{RT} \tag{4-50}$$

当 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, 则方程 (4-49) 和 (4-50) 改写为

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \ln\left[\frac{ART_m^2}{\beta E\exp\left(\frac{2E}{RT_m}\right)}\right] + \frac{E}{RT_m^2}T \tag{4-51}$$

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \ln\left[\frac{ART_m^2}{\beta E\exp\left(\frac{2E}{RT_m}\right)}\right] + \frac{E}{RT} \tag{4-52}$$

对于合适的 $G(\alpha)$, 由 $\ln[G(\alpha)]$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图; 对于 $f(\alpha)=(1-\alpha)$, 由 $\ln\ln\left(\dfrac{1}{1-\alpha}\right)$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 由直线斜率求 E, 截距求 A.

4.19 Zavkovic 法[144]

设 $f(\alpha)=(1-\alpha)$, 由反应速率方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A(1-\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-53}$$

知

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{1-\alpha}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\int_0^t \mathrm{d}t \tag{4-54}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t \tag{4-55}$$

$$\ln\left[\frac{\ln\left(\dfrac{1}{1-\alpha}\right)}{t}\right]=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{4-56}$$

由 $\ln\left[\dfrac{\ln\left(\dfrac{1}{1-\alpha}\right)}{t}\right]-\dfrac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距求 A.

我们称式 (4-56) 为 Zavkovic 方程.

4.20 Segal 法[145]

在积分方程

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{AE}{\beta R}\int_\infty^u \frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u=\frac{AE}{\beta R}P(u) \tag{4-57}$$

中引入

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n, \qquad n\neq 1 \tag{4-58}$$

和

$$P_\mathrm{D}(u)=0.004\,84\mathrm{e}^{-1.0516\,u} \tag{4-59}$$

其中

$$u=\frac{E}{RT}$$

由式 (4-57) 和式 (4-58) 知

$$G(\alpha)=\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}=\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1\right] \tag{4-60}$$

联立式 (4-57)、式 (4-60), 得

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1\right]=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{4-61}$$

若在 TG 曲线上取两点：$\alpha=\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{4}$, 即 $(1-\alpha)=\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{4}$, 用 $T_{\frac{1}{2}}$ 和 $T_{\frac{3}{4}}$ 表示对应温度, 则由 (4-61) 式知

$$\frac{1}{n-1}\left(2^{n-1}-1\right)=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}\left(\frac{E}{RT_{\frac{1}{2}}}\right) \tag{4-62}$$

和

$$\frac{1}{n-1}\left(4^{n-1}-1\right)=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}\left(\frac{E}{RT_{\frac{3}{4}}}\right) \tag{4-63}$$

相应的反应速率方程为

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{1}{2}}=A\exp\left(-\frac{E}{RT_{\frac{1}{2}}}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{n} \tag{4-64}$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{3}{4}}=A\exp\left(-\frac{E}{RT_{\frac{3}{4}}}\right)\left(\frac{1}{4}\right)^{n} \tag{4-65}$$

联立式 (4-62) 和式 (4-63), 得

$$\frac{2^{n-1}-1}{4^{n-1}-1}=\frac{P_{\mathrm{D}}\left(\dfrac{E}{RT_{\frac{1}{2}}}\right)}{P_{\mathrm{D}}\left(\dfrac{E}{RT_{\frac{3}{4}}}\right)}=\exp\left[-1.0516\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{T_{\frac{3}{4}}}\right)\right] \tag{4-66}$$

联立式 (4-66) 和式 (4-65), 得

$$\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{1}{2}}}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{3}{4}}}=2^{n}\exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{T_{\frac{3}{4}}}\right)\right] \tag{4-67}$$

联立式 (4-66) 和式 (4-67), 得

$$\frac{\ln\left[\dfrac{1}{2^n}\dfrac{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\frac{1}{2}}}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\frac{3}{4}}}\right]}{\ln\left(\dfrac{2^{n-1}-1}{4^{n-1}-1}\right)}=\frac{1}{1.0516}=0.950\ 93 \tag{4-68}$$

若将 DTG 曲线上相应于 $T_{\frac{1}{2}}$ 和 $T_{\frac{3}{4}}$ 的两点 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{1}{2}}$ 和 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\frac{3}{4}}$ 代入式 (4-68), 则可知 n 值.

若 $n=1$, 则由式 (4-57) 知

$$\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}\left(\frac{E}{RT_{\frac{1}{2}}}\right)=-\ln\left(1-\frac{1}{2}\right)=\ln 2 \tag{4-69}$$

和

$$\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}\left(\frac{E}{RT_{\frac{3}{4}}}\right)=-\ln\left(1-\frac{3}{4}\right)=\ln 4 \tag{4-70}$$

联立式 (4-66)、式 (4-69) 和式 (4-70), 得

$$1.0516\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{T_{\frac{3}{4}}}\right)=\ln 2 \tag{4-71}$$

由式 (4-71) 求 E.

4.21 Madhusudanan-Krishnan-Ninan 法[102]

按 1986 年 Madhusudanan-Krishnan-Ninan(MKN)[102] 提出的 $P(u)$ 表达式:

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left[1-\frac{2}{(u+3)}-\frac{6}{(u+1)\cdots(u+3)}+\frac{28}{(u+1)\cdots(u+4)}-\frac{120}{(u+1)\cdots(u+5)}\right.$$
$$\left.+\frac{496}{(u+1)\cdots(u+6)}-\frac{2016}{(u+1)\cdots(u+7)}\right] \tag{4-72}$$

取前两项近似, 得

$$P(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left[\frac{(u+1)}{(u+3)}\right] \tag{4-73}$$

$$\ln P(u)=-u-2\ln u+\ln(u+1)-\ln(u+3) \tag{4-74}$$

假设下列关系式成立：

$$\ln P(u) = a + bu \tag{4-75}$$

$$a = a_1 + a_2 \ln u \tag{4-76}$$

$$b = b_1 + \frac{b_2}{u} \tag{4-77}$$

则由式 (4-74)~ 式 (4-77) 知：

$$\frac{\mathrm{d}\left[\ln P(u)\right]}{\mathrm{d}u} = b = -1 - \frac{2}{u} + \frac{1}{(u+1)} - \frac{1}{(u+3)} \tag{4-78}$$

$$a = \ln P(u) - bu \tag{4-79}$$

$$\ln P(u) = a_1 + a_2 \ln u + \left(b_1 + \frac{b_2}{u}\right) u = a_1 + b_2 + a_2 \ln u + b_1 u \tag{4-80}$$

借助表 4-2 所列 u、$\ln P(u)$ 及近似式 (4-75) 的理论斜率 b 和截距 a 值，由 a-$\ln(u)$ 线性关系得 a_1=1.609 487, $a_2 = -1.921\ 503$, r=0.999 966; 由 b-$\frac{1}{u}$ 线性关系得 $b_1 = -1.000\ 953$, $b_2 = -1.907\ 067$, r=0.999 973.

表 4-2　由 $\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\left[\frac{(u+1)}{(u+3)}\right]$ 得到的 $\ln P(u)$、理论斜率(b) 和截距(a) 值

u	$-\ln P(u)$	b	a
20	26.082 436 2	−1.095 859 2	−4.165 252 3
25	31.511 859 6	−1.077 252 7	−4.580 541 5
30	36.864 915 1	−1.064 711 6	−4.923 567 0
35	42.164 763 3	−1.055 680 9	−5.215 931 5
40	47.425 387 0	−1.048 865 6	−5.470 763 0
45	52.655 884 6	−1.043 538 6	−5.696 647 1
50	57.862 512 3	−1.039 260 1	−5.899 500 0
55	63.049 757 7	−1.035 747 9	−6.083 622 6
60	68.220 950 0	−1.032 812 9	−6.251 761 0
65	73.378 627 5	−1.030 323 6	−6.405 931 5
70	78.524 770 0	−1.028 185 6	−6.551 778 0
75	83.660 951 7	−1.026 329 3	−6.686 253 5
80	88.788 444 7	−1.024 702 5	−6.812 244 1
85	93.908 292 0	−1.023 265 1	−6.930 758 5
90	99.021 359 3	−1.021 985 9	−7.042 628 0
95	104.128 373 1	−1.020 840 0	−7.148 573 0
100	109.229 948 8	−1.019 807 8	−7.249 178 8

将 a_1, a_2, b_1 和 b_2 值代入方程 (4-80), 得

$$-\ln P(u) = 0.297\ 580 + 1.921\ 503 \ln u + 1.000\ 953u \tag{4-81}$$

将 $u=\dfrac{E}{RT}$, $R=8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ 代入方程 (4-81), 得

$$-\ln P\left(\frac{E}{RT}\right)=-3.772\ 050+1.921\ 503\ln\left(\frac{E}{T}\right)+0.120\ 394\left(\frac{E}{T}\right) \tag{4-82}$$

将式 (4-82) 代入 Zsako 方程 (4-83)[146]

$$\ln G(\alpha)-\ln P(u)=\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) \tag{4-83}$$

得 MKN 方程 (4-84) 和 (4-85), 即

$$\ln G(\alpha)=\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right)+3.772\ 050-1.921\ 503\ln\left(\frac{E}{T}\right)-0.120\ 394\left(\frac{E}{T}\right) \tag{4-84}$$

和

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{1.921\ 503}}\right]=\left(\ln\frac{AE}{\beta R}+3.772\ 050-1.921\ 503\ln E\right)-0.120\ 394\left(\frac{E}{T}\right) \tag{4-85}$$

据此, 由 $\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^{1.921\ 503}}\right]$-$\dfrac{1}{T}$ 直线关系的斜率求 E, 由截距 $\left(\ln\dfrac{AE}{\beta R}+3.772\ 050-1.921\ 503\ln E\right)$ 得 A.

4.22 Horowitz-Metzger 法[147]

对式 (3-2) 取初级近似, 得

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-86}$$

定义：

$$T=T_s+\theta \tag{4-87}$$

此处 T_s 为 $1-\alpha=\dfrac{1}{\mathrm{e}}=0.3679$ 所对应的温度. 若 $\dfrac{\theta}{T_s}\ll 1$, 则可知

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_s+\theta}=\frac{1}{T_s\left(1+\dfrac{\theta}{T_s}\right)}\approx\frac{1-\dfrac{\theta}{T_s}}{T_s} \tag{4-88}$$

$$T^2=(T_s+\theta)^2\approx T_s^2 \tag{4-89}$$

将式 (4-88) 和式 (4-89) 代入式 (4-86), 并在两边取对数, 得

$$\ln G(\alpha)=\ln\frac{ART_s^2}{\beta E}-\frac{E}{RT_s}+\frac{E\theta}{RT_s^2} \tag{4-90}$$

其中

$$\theta=T-T_s$$

据此, 由 $\ln G(\alpha)$-θ 关系直线斜率求 E, 截距得 A.

4.23　McCarty-Green 法[148a]

若 $f(\alpha)=(1-\alpha)$, 则有

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha) \tag{4-91}$$

将方程 (4-91) 重排并积分, 得

$$G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)=\left(\frac{AE}{\beta R}\right)P(u) \tag{4-92}$$

若式 (4-92) 中的 $P(u)$ 取

$$P(u)=\left[\frac{u+3}{u(u+1)(u+4)\mathrm{e}^u}\right] \tag{4-93}$$

则由方程 (4-92) 和 (4-93) 知

$$\ln G(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right)+\ln P(u) \tag{4-94}$$

$$\ln P(u)=\ln(u+3)-\ln u-\ln(u+1)-\ln(u+4)-u \tag{4-95}$$

将方程 (4-92) 和 (4-95) 对 u 微分, 得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}u}=\frac{\mathrm{d}\ln[P(u)]}{\mathrm{d}u} \tag{4-96}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln[P(u)]}{\mathrm{d}u}=\frac{1}{u+3}-\frac{1}{u}-\frac{1}{u+1}-\frac{1}{u+4}-1 \tag{4-97}$$

将 $\mathrm{d}u=\frac{E}{R}\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)$ 代入方程 (4-96), 得

$$E=R\frac{\mathrm{d}G(\alpha)/\mathrm{d}T^{-1}}{\mathrm{d}\ln[P(u)]/\mathrm{d}u} \tag{4-98}$$

式中, $\mathrm{d}G(\alpha)/\mathrm{d}T^{-1}$ 为 $G(\alpha)$-$\dfrac{1}{T}$ 直线关系的斜率; $\mathrm{d}\ln[P(u)]/\mathrm{d}u$ 为 $\ln[P(u)]$-$\dfrac{1}{T}$ 直线关系的斜率, 由解方程 (4-97) 得到.

据此, 由方程 (4-98) 求 E, 由方程 (4-92) 得 A.

4.24 胡荣祖–高红旭–张海法

将附录 III 中 u 区间范围 $(10 < u < 90)$ 内的 $-\lg P(u)$、T、E 值代入表达式 (4-99)

$$\begin{aligned}&2.302\ 585\ 093\ 0 \lg P(u)\\ =\ &\ln[P(u)] = a\ln u + bu + c\\ =\ &a\ln\left[\frac{E\times 1000\times 4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right] + b\left[\frac{E\times 1000\times 4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right] + c\end{aligned} \tag{4-99}$$

将所得的近似式 (4-100)

$$\ln P(u) = 0.415\ 286\ 2 - 1.881\ 785\ 6\ln u - 1.001\ 991\ 9u \tag{4-100}$$

代入积分式 (2-8) 的对数式 (4-101)

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \left(\frac{AE}{\beta R}\right)P(u) \tag{2-8}$$

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \ln P(u) \tag{4-101}$$

得式 (4-102) 和式 (4-103), 也即 Hu-Gao-Zhang 方程

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.881\ 785\ 6}}\right) = &\left\{\ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] + 3.985\ 510\ 6 - 1.881\ 785\ 6\ln E\right\}\\ &- 1.001\ 991\ 9\frac{E}{RT}\end{aligned} \tag{4-102}$$

和

$$\begin{aligned}\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{1.881\ 785\ 6}}\right] = &\left[\ln\left(\frac{AE}{R\beta}\right) + 3.985\ 510\ 6 - 1.881\ 785\ 6\ln E\right]\\ &- 1.001\ 991\ 9\frac{E}{RT}\end{aligned} \tag{4-103}$$

据此, 对等转化率数据 $[\beta_i, T_i(i=1,2,\cdots,L)]$, 由 $\ln\left(\dfrac{\beta}{T^{1.881\ 785\ 6}}\right)$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 从直线斜率求 E, 从截距 $\left\{\ln\left[\dfrac{AE}{RG(\alpha)}\right] + 3.985\ 510\ 6 - 1.881\ 785\ 6\ln E\right\}$ 求 A. 对单一

曲线数据 $[\alpha_i, T_i(i=1,2,\cdots,L)]$, 则由 $\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^{1.881\ 785\ 6}}\right]$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 从直线斜率求 E, 从截距 $\left[\ln\left(\dfrac{AE}{R\beta}\right)+3.985\ 510\ 6-1.881\ 785\ 6\ln E\right]$ 求 A.

4.25　唐 万 军 法

唐万军法由动力学方程的微分式: $G(\alpha)=\dfrac{A}{\beta}\displaystyle\int_0^T\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 与 Tang-Liu-Wang-Wang 温度积分近似式 [132(b)]

$$\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{1.001\ 988\ 82E+1.873\ 911\ 98RT} \tag{4-104}$$

联立, 得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta(1.001\ 988\ 82E+1.873\ 911\ 982RT)}\right]-\frac{E}{RT} \tag{4-105}$$

视式 (4-105) 右端第一项为常数, 则对于合适的 $G(\alpha)$, $\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\dfrac{1}{T}$ 的关系为一直线, 由此可从斜率求 E, 截距得 A.

若式 (4-105) 右端第一项不是常数, 则用评价函数法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$, 或把式 (4-105) 改写为

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)(1.001\ 988\ 82E+1.873\ 911\ 98RT)}{T^2}\right]=\ln\left[\left(\frac{AR}{\beta}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{4-106}$$

用迭代法和线性最小二乘法结合的方法求 E、A 和逻辑上合理的 $G(\alpha)$.

若将动力学方程的积分式 $G(\alpha)=\dfrac{AE}{\beta R}P(u)$ 与 Tang-Liu-Zhang-Wang 的 $P(u)$ 近似式 (4-107)[148(b)]

$$\ln[P(u)]=-1.894\ 661\ 00\ln u-1.001\ 450\ 33u-0.377\ 738\ 96 \tag{4-107}$$

联立, 则有

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{1.894\ 661\ 00}}\right]=\left(\ln\frac{AE}{\beta R}+3.635\ 040\ 95-1.894\ 661\ 00\ln E\right)-1.001\ 450\ 33\frac{E}{RT} \tag{4-108}$$

据此, 由 $\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^{1.894\ 661\ 00}}\right]$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 得一直线, 从斜率求 E, 从截距 $\left(\ln\dfrac{AE}{\beta R}+3.635\ 040\ 95-1.894\ 661\ 00\ln E\right)$ 求 A.

习　题

[4-1]　假设经典等温动力学方程 (1)~(3)：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha) \tag{1}$$

$$G(\alpha)=kt \tag{2}$$

$$k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3}$$

在非等温 DSC 条件下 [方程 (4) 和 (5)] 也适用.

$$T=T_0+\beta t \tag{4}$$

$$\alpha=H_t/H_0 \tag{5}$$

试由方程 (1)~(5) 导出：

普适积分方程

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}$$

放热速率方程

$$\ln\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\ln\left\{AH_0f\left(\alpha\right)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}-\frac{E}{RT}$$

[4-2]　从第 I 类动力学方程的积分式 (1)、Frank-Kameneskii 的温度积分近似式 (2) 和微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 导出：(1)Coats-Redfern 方程 (3)；(2)Kissinger 方程 (4).

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\approx\frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{1}$$

$$\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

$$\ln\left[G(\alpha)/T^2\right]=\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)-\frac{E}{RT} \tag{3}$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)=\ln\left(\frac{A_\mathrm{k}R}{E_\mathrm{k}}\right)-\frac{E_\mathrm{k}}{R}\frac{1}{T_{\mathrm{p}i}} \tag{4}$$

[4-3]　用 Ozawa 法计算 E 的前提条件是什么?

[4-4]　用 Coats-Redfern 方程计算动力学参数时, 什么情况下用评价函数法? 什么情况下用迭代法和线性最小二乘法相结合的方法? 什么情况下直接用线性最小二乘法?

[4-5]　依据表列 $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ 热分解反应第一阶段的 TG 数据, 用 Ozawa 法求不同 α 下的活化能 E.

α	T/K				
	$\beta = 3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 7\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 15\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
0.1	444.83	460.74	463.32	471.08	471.91
0.4	458.56	473.46	478.22	487.15	492.50
0.7	467.44	481.83	488.10	497.75	505.46
0.9	473.29	487.52	494.64	505.28	514.92

[4-6]　季戊四醇四硝酸酯在线性加热作用下发生分解反应, 今测得不同升温速率 (β)DSC 曲线各等转化率 (α) 对应的温度数据：

α	T/ K		
	$\beta = 5\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 20\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
0.1	445.26	453.28	461.67
0.2	450.56	459.07	468.08
0.3	454.76	463.27	471.29
0.4	456.98	465.98	473.88
0.5	459.57	467.59	476.59
0.6	462.28	470.18	478.69
0.7	463.27	472.89	481.41
0.8	466.48	474.99	483.01
0.9	471.78	480.79	488.32

(1) 试用 Ozawa 法和非线性等转化率积分 (NL-INT) 法确定该分解反应的平均活化能.

(2) 用一般积分法确定在很大程度上可信的 $f(\alpha)$、E 和 A.

(3) 提出描述该分解反应的速率方程.

[4-7]　由季戊四醇四硝酸酯和有机硅橡胶 SD-33 组成的热固性炸药在线性加热作用下发生分解反应, 今测得不同升温速率 (β)DSC 曲线各等转化率 (α) 对应的温度数据：

α	T/ K		
	$\beta = 5\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 20\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
0.1	446.76	454.19	460.07
0.2	453.41	460.07	468.12
0.3	456.82	463.47	471.36
0.4	460.07	466.72	473.38
0.5	460.84	468.73	476.16
0.6	464.09	472.76	478.02

(1) 试用 Ozawa 法和 NL-INT 法确定该分解反应的平均活化能.

(2) 用一般积分法和 Ozawa 法确定在很大程度上可信的 $f(\alpha)$、E 和 A.

(3) 提出描述该分解反应的速率方程.

[4-8]　双叠氮基甲基氧丁烷/四氢呋喃 (BAMO/THF) 共聚物在线性加热作用下发生分解反应, 已知不同升温速率 (β) 时 DSC 曲线的 onset 温度 (T_{e}) 和峰顶温度 (T_{p}) 数据：

$\beta/(℃\cdot \mathrm{min}^{-1})$	$T_{\mathrm{e}}/℃$	$T_{\mathrm{p}}/℃$
2.0	216.38	237.68
5.0	227.54	249.79
10.0	236.68	258.53
20.0	246.97	269.73

及 $\beta = 0.0333\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ 时 DSC 曲线上不同温度 (T_i) 对应的反应深度 (α_i)、反应速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$、$\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$ 数据：

T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
461.15	0.0002	0.0429	0.26
463.15	0.0006	0.0641	0.39
465.15	0.0013	0.0936	0.57
467.15	0.0024	0.1251	0.76
469.15	0.0039	0.1696	1.03
471.15	0.0059	0.2233	1.36
473.15	0.0089	0.2856	1.74
475.15	0.0126	0.3663	2.23
477.15	0.0174	0.4598	2.80
479.15	0.0234	0.5686	3.46
481.15	0.0307	0.7009	4.27
483.15	0.0399	0.8594	5.23
485.15	0.0512	1.0455	6.37
487.15	0.0650	1.2660	7.71
489.15	0.0813	1.5223	9.27
491.15	0.1009	1.8282	11.14
493.15	0.1249	2.1873	13.32
495.15	0.1545	2.6013	15.85
497.15	0.1874	3.0896	18.82
499.15	0.2275	3.6534	22.25
501.15	0.2742	4.2876	26.12
503.15	0.3284	4.9949	30.43
505.15	0.3928	5.7205	34.85
507.15	0.4645	6.4017	38.99
509.15	0.5437	6.9211	42.16
511.15	0.6256	7.1195	43.37
513.15	0.7106	6.7984	41.41
515.15	0.7887	5.9450	36.21
517.15	0.8577	4.6165	28.12
519.15	0.9070	3.3219	20.23
521.15	0.9417	2.2351	13.61
523.15	0.9636	1.4571	8.88
525.15	0.9782	0.9040	5.51

续表

T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
527.15	0.9870	0.5592	3.41
529.15	0.9924	0.3395	2.07
531.15	0.9957	0.2040	1.24
533.15	0.9976	0.1230	0.75
535.15	0.9988	0.0068	0.41
537.15	0.9995	0.0369	0.22
539.15	0.9999	0.0142	0.09

T_0= 453.15 K; H_0= 4925.07 mJ; β=0.0333 K·s^{-1}.

(1) 求该分解反应的 E_k、A_k、E_o, 并做相关检验求 r_k、r_o.

(2) 用 MacCallum-Tanner 法和 Šatava-Šesták 法逻辑选择在一定程度上可信的 $f(\alpha)$、E 和 A.

(3) 求 $\beta\to0$ 时的 $T_{\mathrm{e}0}$ 和 $T_{\mathrm{p}0}$.

(4) 求热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

[4-9] 依据附录 III 中 u 区间范围 $(10<u<90)$ 内的 $-\lg P(u)$、T、E 数据, 提出求 E、A 的积分方程.

第 5 章　热分析曲线的动力学分析 —— 微分法

5.1　Kissinger 法[47]

由式 (2-2)、式 (2-5) 和 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \tag{5-1}$$

式 (5-1) 两边微分, 得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right]&=\left[A(1-\alpha)^n\frac{\mathrm{d}\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{\mathrm{d}t}+A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{\mathrm{d}(1-\alpha)^n}{\mathrm{d}t}\right]\\&=A(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{(-E)}{RT^2}(-1)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\\&\quad-A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\\&=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{E}{RT^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}-A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\\&=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\left[\frac{E\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}}{RT^2}-An(1-\alpha)^{n-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\end{aligned} \tag{5-2}$$

当 $T=T_\mathrm{p}$ 时, 从 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right]=0$, 得

$$\frac{E\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}}{RT_\mathrm{p}^2}=An(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right) \tag{5-3}$$

Kissinger 认为, $n(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}$ 与 β 无关, 其值近似等于 1, 因此, 从式 (5-3) 可知

$$\frac{E\beta}{RT_\mathrm{p}^2}=A\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right) \tag{5-4}$$

式 (5-4) 两边取对数, 得式 (5-5), 也即 Kissinger 方程:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)=\ln\frac{A_\mathrm{k}R}{E_\mathrm{k}}-\frac{E_\mathrm{k}}{R}\frac{1}{T_{\mathrm{p}i}}\quad[i=1,2,\cdots,4\ (\text{或 5 和 6})] \tag{5-5}$$

由 $\ln\left(\dfrac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)$ 对 $\dfrac{1}{T_{\mathrm{p}i}}$ 作图, 便可得到一条直线, 从直线斜率求 E_{k}, 从截距求 A_{k}.

5.2　微分方程法[96,149]

对式 (4-40) 两边求导, 得

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E(T-T_0)}{RT^2} \tag{5-6}$$

整理后, 则有

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1+\frac{E(T-T_0)}{RT^2}\right]\frac{1}{G'(\alpha)} \tag{5-7}$$

方程 (2-4) 代入方程 (5-7), 且两边取对数, 则得计算非等温反应动力学的微分方程模型

$$\ln\left\{\frac{\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}}{f(\alpha)\left[\dfrac{E(T-T_0)}{RT^2}+1\right]}\right\}=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT} \tag{5-8}$$

方程 (5-8) 左边与 $\dfrac{1}{T}$ 呈线性关系, 对于表 5-1 中给出的每一个微分形式的机理函数 $f(\alpha)$, 方程 (5-8) 可用迭代法求解.

给定 E 任意一个大于零的值, 利用这个值对每个数据点都可以计算出左边表达式相应的值, 然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值, 而从截距得到新的 A 值. 把 E 的这个修正值作为初值, 再次迭代, 可得到另一个修正值, 这样经几次迭代后, 就会得到较合理的 E 和 A 值. 对表 5-1 中每个机理函数 $f(\alpha)$ 都做上述处理, 最后找出相关系数大, 偏差小, 且逻辑上合理的机理函数 $f(\alpha)$.

具体计算公式如下：

令
$$Z_i=\ln\left[\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i}{f\left(\alpha_i\right)\left[\dfrac{E(T_i-T_0)}{RT_i^2}+1\right]}\right],\qquad y_i=\frac{1}{T_i}$$

则方程 (5-8) 变为

$$Z_i=ay_i+b\quad(i=1,2,\cdots,L) \tag{5-9}$$

其中 $a=-E/R,\ b=\ln(A/\beta), L$ 为数据点的个数.

用最小二乘法解方程组 (5-9) 得

$$a = \frac{L \cdot \sum_{i=1}^{L} y_i Z_i - \sum_{i=1}^{L} y_i \cdot \sum_{i=1}^{L} Z_i}{L \cdot \sum_{i=1}^{L} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{L} y_i\right)^2}$$

$$b = \overline{Z} - a\overline{y}$$

其中

$$\overline{Z} = \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L} Z_i, \qquad \overline{y} = \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L} y_i$$

计算出 a 和 b 后就可得到 $E = -aR, A = \beta e^b$. 相关系数 r 和剩余方差 Q 按下式计算:

$$r = \frac{\left|L \cdot \sum_{i=1}^{L} y_i Z_i - \sum_{i=1}^{L} y_i \cdot \sum_{i=1}^{L} Z_i\right|}{\sqrt{\left[L \cdot \sum_{i=1}^{L} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{L} y_i\right)^2\right]\left[L \cdot \sum_{i=1}^{L} Z_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{L} Z_i\right)^2\right]}}$$

$$Q = \sum_{i=1}^{L} [Z_i - (ay_i + b)]^2$$

由非等温 DSC 曲线知

$$\alpha = \frac{H_t}{H_0} \tag{5-10}$$

由式 (5-10) 和式 (2-6) 两边微分, 再两式相除, 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{H_0\beta}\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} \tag{5-11}$$

计算时选用最大放热速率与峰宽比值较小的 DSC 曲线, 由一条曲线得到 DSC 原始数据 T_i, α_i 和放热速率 $(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i (i = 1, 2, \cdots, L)$. 由式 (5-11) 可算出 $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i$ 的对应值, 这样就可顺利地计算出 Z_i 的值, 从而完成全部计算.

表 5-1 30 种机理函数的微分形式

函数序号	微分形式 $f(\alpha)$
1	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
2	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
3	$\frac{3}{2}\left[(1-\alpha)^{-1/3} - 1\right]^{-1}$

续表

函数序号	微分形式 $f(\alpha)$
4~5	$\frac{3}{n}(1-\alpha)^{2/3}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{-(n-1)}\quad(n=2,\ 1/2)$
6	$4(1-\alpha)^{1/2}\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]^{1/2}$
7	$\frac{3}{2}(1+\alpha)^{2/3}\left[(1+\alpha)^{1/3}-1\right]^{-1}$
8	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{4/3}\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]^{-1}$
9	$1-\alpha$
10~16	$\frac{1}{n}(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-(n-1)}\quad\left(n=\frac{2}{3},\frac{1}{2},\frac{1}{3},4,\frac{1}{4},2,3\right)$
17~22	$\frac{1}{n}(1-\alpha)^{-(n-1)}\quad\left(n=\frac{1}{2},3,2,4,\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$
23~27	$\frac{1}{n}\alpha^{-(n-1)}\quad\left(n=1,\frac{3}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$
28~29	$(1-\alpha)^2$
30	$2(1-\alpha)^{3/2}$

5.3　放热速率方程法[70,96,149,150]

方程 (5-11) 代入方程 (5-7) 的左端, 得非等温反应动力学的放热速率方程：

$$\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}=\left\{AH_0\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}f(\alpha)\tag{5-12}$$

方程 (5-12) 两边取对数, 得计算非等温反应动力学的放热速率方程模型：

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i=\ln\left\{AH_0f(\alpha)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}-\frac{E}{RT}\tag{5-13}$$

由一条 DSC 曲线得到原始数据 T_i, α_i, $\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,L)$ 以后, 为了从方程 (5-13) 中计算出动力学参数, 考虑如下评价函数 $\varOmega(A,E,\cdots)$ 的最小值：

$$\varOmega=\sum_{i=1}^{L}\left\{\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0f(\alpha_i)\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right\}^2\tag{5-14}$$

把表 5-2 中给出的机理函数 $f(\alpha)$ 的 15 个通式分别代入式 (5-14), 从 $\varOmega(A,E,\cdots)$ 取极小值的必要条件就可导出计算相应动力学参数的正规方程组. 解这些方程组得到不同组的动力学参数, 然后进行逻辑分析, 以便确定出最概然的机理函数形式.

表 5-2 动力学函数

函数序号	微分机理函数 $f(\alpha)$
1	$(1-\alpha)^n$
2	α^m
3	$[1-\ln(1-\alpha)]^k$
4	$\alpha^m(1-\alpha)^n$
5	$\alpha^m[1-\ln(1-\alpha)]^k$
6	$(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$
7	$\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$
8	$[-\ln(1-\alpha)]^k$
9	$\alpha^m[-\ln(1-\alpha)]^k$
10	$(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k$
11	$\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k$
12	$(1-\alpha)^n[1-(1-\alpha)^{1/3}]^k$
13	$(1-\alpha)^n[1-(1-\alpha)^{1/2}]^k$
14	$(1-\alpha)^n[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^k$
15	$(1+\alpha)^n[(1+\alpha)^{1/3}-1]^k$

为了叙述方便和简单, 引入以下记号:

$$Y_i = \ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^{L} \ln(1-\alpha_i)$$

$$a_2 = \sum_{i=1}^{L} \ln\alpha_i$$

$$a_3 = \sum_{i=1}^{L} \ln[1-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$a_4 = \sum_{i=1}^{L} \ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$a_5 = \sum_{i=1}^{L} \ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$a_6 = \sum_{i=1}^{L} \ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$a_7 = \sum_{i=1}^{L} \ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]$$

$$a_8 = \sum_{i=1}^{L} \ln(1+\alpha_i)$$

$$a_9 = \sum_{i=1}^{L} \ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}} - 1]$$

$$b = \sum_{i=1}^{L} Y_i$$

$$c = \sum_{i=1}^{L} \frac{1}{T_i}$$

$$D_i = \ln\left[1 + \frac{E}{RT_i}\left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)\right]$$

$$d = \sum_{i=1}^{L} D_i$$

$$\theta_1 = \sum_{i=1}^{L} \ln^2(1-\alpha_i)$$

$$\theta_2 = \sum_{i=1}^{L} \ln^2 \alpha_i$$

$$\theta_3 = \sum_{i=1}^{L} \ln^2[1 - \ln(1-\alpha_i)]$$

$$\theta_4 = \sum_{i=1}^{L} \ln \alpha_i \cdot \ln(1-\alpha_i)$$

$$\theta_5 = \sum_{i=1}^{L} \ln[1 - \ln(1-\alpha_i)] \cdot \ln(1-\alpha_i)$$

$$\theta_6 = \sum_{i=1}^{L} \ln[1 - \ln(1-\alpha_i)] \cdot \ln \alpha_i$$

$$\theta_7 = \sum_{i=1}^{L} \ln^2[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$\theta_8 = \sum_{i=1}^{L} \ln(1-\alpha_i) \cdot \ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$\theta_9 = \sum_{i=1}^{L} \ln \alpha_i \cdot \ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$\theta_{10} = \sum_{i=1}^{L} \ln^2[1 - (1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$\theta_{11} = \sum_{i=1}^{L} \ln(1-\alpha_i) \cdot \ln[1 - (1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$\theta_{12}=\sum_{i=1}^{L}\ln^2[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$\theta_{13}=\sum_{i=1}^{L}\ln(1-\alpha_i)\cdot\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$\theta_{14}=\sum_{i=1}^{L}\ln^2[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]$$

$$\theta_{15}=\sum_{i=1}^{L}\ln(1-\alpha_i)\cdot\ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]$$

$$\theta_{16}=\sum_{i=1}^{L}\ln^2(1+\alpha_i)$$

$$\theta_{17}=\sum_{i=1}^{L}\ln^2[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}}-1]$$

$$\theta_{18}=\sum_{i=1}^{L}\ln(1+\alpha_i)\cdot\ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}}-1]$$

$$f_1=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln(1-\alpha_i)$$

$$f_2=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln\alpha_i$$

$$f_3=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[1-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$f_4=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$f_5=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$f_6=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$f_7=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]$$

$$f_8=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln(1+\alpha_i)$$

$$f_9=\sum_{i=1}^{L}Y_i\cdot\ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}}-1]$$

$$g_1=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln(1-\alpha_i)}{T_i}$$

$$g_2=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln\alpha_i}{T_i}$$

$$g_3=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[1-\ln(1-\alpha_i)]}{T_i}$$

$$g_4=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[-\ln(1-\alpha_i)]}{T_i}$$

$$g_5=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]}{T_i}$$

$$g_6=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]}{T_i}$$

$$g_7=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]}{T_i}$$

$$g_8=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln(1+\alpha_i)}{T_i}$$

$$g_9=\sum_{i=1}^{L}\frac{\ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}}-1]}{T_i}$$

$$h_1=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln(1-\alpha_i)$$

$$h_2=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln\alpha_i$$

$$h_3=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln[1-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$h_4=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$h_5=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$h_6=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln[1-(1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$h_7=\sum_{i=1}^{L}D_i\cdot\ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}}-1]$$

$$h_8 = \sum_{i=1}^{L} D_i \cdot \ln(1+\alpha_i)$$

$$h_9 = \sum_{i=1}^{L} D_i \cdot \ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}} - 1]$$

$$Q_i = \frac{1}{RT_i}\left[1 - \frac{1 - \dfrac{T_0}{T_i}}{1 + \dfrac{E}{RT_i}\left(1 - \dfrac{T_0}{T_i}\right)}\right]$$

$$r_1 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln(1-\alpha_i)$$

$$r_2 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln\alpha_i$$

$$r_3 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[1 - \ln(1-\alpha_i)]$$

$$r_4 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[-\ln(1-\alpha_i)]$$

$$r_5 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[1 - (1-\alpha_i)^{\frac{1}{3}}]$$

$$r_6 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[1 - (1-\alpha_i)^{\frac{1}{2}}]$$

$$r_7 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[(1-\alpha_i)^{-\frac{1}{3}} - 1]$$

$$r_8 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln(1+\alpha_i)$$

$$r_9 = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot \ln[(1+\alpha_i)^{\frac{1}{3}} - 1]$$

$$P = \sum_{i=1}^{L} Q_i \cdot Y_i$$

$$q = \sum_{i=1}^{L} Q_i$$

$$S = \sum_{i=1}^{L} D_i \cdot Q_i$$

$$W = \sum_{i=1}^{L} \frac{Q_i}{T_i}$$

$$B = b + \frac{E}{R}c - d$$

$$F_j = f_j + \frac{E}{R}g_j - h_j \quad (j = 1, 2, \cdots, 9)$$

$$Z = \ln(AH_0) = \ln A + \ln H_0$$

$$G = P + \frac{E}{R}W - S$$

对于表 5-2 中给出的每一个机理函数, 相应的动力学参数、函数 Ω 取极小值的条件以及由此导出的计算动力学参数的正规方程组列于表 5-3 中.

表 5-3　15 个机理函数对应的正规方程组

函数序号	动力学参数	Ω 取极小值的条件	对应的正规方程组
1	A n E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial n = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 \\ a_1 & \theta_1 \\ q & r_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ G \end{bmatrix}$
2	A m E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial m = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_2 \\ a_2 & \theta_2 \\ q & r_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_2 \\ G \end{bmatrix}$
3	A k E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial k = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_3 \\ a_3 & \theta_3 \\ q & r_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_3 \\ G \end{bmatrix}$
4	A n m E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial n = 0$ $\partial\Omega/\partial m = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_2 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_4 \\ a_2 & \theta_4 & \theta_2 \\ q & r_1 & r_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ n \\ m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_2 \\ G \end{bmatrix}$
5	A m k E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial m = 0$ $\partial\Omega/\partial k = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_2 & a_3 \\ a_2 & \theta_2 & \theta_6 \\ a_3 & \theta_6 & \theta_3 \\ q & r_2 & r_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_2 \\ F_3 \\ G \end{bmatrix}$
6	A n k E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial n = 0$ $\partial\Omega/\partial k = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_5 \\ a_3 & \theta_5 & \theta_3 \\ q & r_1 & r_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_3 \\ G \end{bmatrix}$
7	A n m k E	$\partial\Omega/\partial A = 0$ $\partial\Omega/\partial n = 0$ $\partial\Omega/\partial m = 0$ $\partial\Omega/\partial k = 0$ $\partial\Omega/\partial E = 0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_2 & a_3 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_4 & \theta_5 \\ a_2 & \theta_4 & \theta_2 & \theta_6 \\ a_3 & \theta_5 & \theta_6 & \theta_3 \\ q & r_1 & r_2 & r_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z \\ n \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ G \end{bmatrix}$

续表

函数序号	动力学参数	Ω 取极小值的条件	对应的正规方程组
8	A k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_4 \\ a_4 & \theta_7 \\ q & r_4 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_4 \\ G \end{bmatrix}$
9	A m k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial m=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_2 & a_4 \\ a_2 & \theta_2 & \theta_9 \\ a_4 & \theta_9 & \theta_7 \\ q & r_2 & r_4 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ m \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_2 \\ F_4 \\ G \end{bmatrix}$
10	A n k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_4 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_8 \\ a_4 & \theta_8 & \theta_7 \\ q & r_1 & r_4 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_4 \\ G \end{bmatrix}$
11	A n m k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial m=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_2 & a_4 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_4 & \theta_8 \\ a_2 & \theta_4 & \theta_2 & \theta_9 \\ a_4 & \theta_8 & \theta_9 & \theta_7 \\ q & r_1 & r_2 & r_4 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ m \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_2 \\ F_4 \\ G \end{bmatrix}$
12	A n k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_5 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_{11} \\ a_5 & \theta_{11} & \theta_{10} \\ q & r_1 & r_5 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_5 \\ G \end{bmatrix}$
13	A n k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_6 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_{13} \\ a_6 & \theta_{13} & \theta_{12} \\ q & r_1 & r_6 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_6 \\ G \end{bmatrix}$
14	A n k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_7 \\ a_1 & \theta_1 & \theta_{15} \\ a_7 & \theta_{15} & \theta_{14} \\ q & r_1 & r_7 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_1 \\ F_7 \\ G \end{bmatrix}$
15	A n k E	$\partial\Omega/\partial A=0$ $\partial\Omega/\partial n=0$ $\partial\Omega/\partial k=0$ $\partial\Omega/\partial E=0$	$\begin{bmatrix} L & a_8 & a_9 \\ a_8 & \theta_{16} & \theta_{18} \\ a_9 & \theta_{18} & \theta_{17} \\ q & r_8 & r_9 \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} Z \\ n \\ k \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} B \\ F_8 \\ F_9 \\ G \end{bmatrix}$

表 5-3 中的正规方程组都是非线性的, 求解有一定的困难. 可以先从方程组的最后一个方程求出 E, 然后解其余方程构成的方程组计算出其他的动力学参数. 15 个正规方程组形式相似, 解法也相同, 下面我们仅以机理函数 1 对应的正规方程组为例介绍求解过程.

显然, 机理函数 1 对应的正规方程组可以写成如下形式

$$LZ + a_1 n = B \tag{5-15}$$

$$a_1 Z + \theta_1 n = F_1 \tag{5-16}$$

$$qZ + r_1 n = G \tag{5-17}$$

联立解方程 (5-15) 和 (5-16), 得到

$$Z = \frac{B\theta_1 - F_1 a_1}{L\theta_1 - a_1^2} \tag{5-18}$$

$$n = \frac{F_1 L - B a_1}{L\theta_1 - a_1^2} \tag{5-19}$$

同时改写方程 (5-17) 为

$$G - qZ - r_1 n = 0 \tag{5-20}$$

在 Z 和 n 的表达式中, L 是原始数据点个数, a_1 和 θ_1 可由原始数据算出. 然而, 由于 B 和 F_1 与未知的活化能 E 有关, 从而导致 Z 和 n 依赖于 E, 所以仅用原始数据还不能直接从式 (5-18) 和式 (5-19) 算出 Z 和 n. 在方程 (5-20) 中, G、q、r_1、Z 和 n 都与 E 有关, 可以看出, 只要从式 (5-20) 求出 E, 从式 (5-18) 和式 (5-19) 便可得到 Z 和 n, 由 Z 再算出 A.

E 是方程 (5-20) 的根, 下面说明它的具体求法. 假设方程 (5-20) 的求根区间为 $[AA, BB]$, 从 AA 开始, 以 HH 为基本步长, 向右跨出长度为 HH 的小区间. 把小区间的端点作为 E 的值代入式 (5-18) 和式 (5-19) 可算出 Z 和 n 的值, 从而可算出方程 (5-20) 左边在小区间端点的值. 当方程 (5-20) 左边在小区间两端的值同号时, 则认为方程 (5-20) 在此小区间内无根, 继续向右跨出长 HH 的小区间; 当方程 (5-20) 左边在某个小区间两端的值异号时, 则方程 (5-20) 在此小区间内有根, 利用二分法 (又称为对分区间套法) 求出它所包含的一个实根, 然后继续向右跨出长 HH 的小区间重复上述过程. 当所求根的个数超过预先给定的求根个数或者某次向右跨出的小区间超出整个求根区间的右端点 BB 时, 求根过程结束, 停止计算.

计算中, 采用两种精度控制方法：当方程 (5-20) 左边在某一点的值小于预先给定的函数值精度 E_1 时, 则这个点就是所求方程 (5-20) 的根 E; 或者在二分法的迭代过程中, 某个小区间长度的一半小于预先给定的自变量精度 E_2 时, 则该小区间的中点就是所求的 E. 步长 HH 的选取是把 $[AA, BB]$ 分成 K 等分, 使得每个小区间中至多包含方程 (5-20) 的一个根, 这时取 $HH = \frac{1}{K}(BB - AA)$.

经过在计算机上反复实践, 我们选取：$E_1 = 10^{-10}$, $E_2 = 10^{-5}$; 对于大型计算机 (例如, SIEMENS 7760, IBM 4381), $AA = 10^{-1}$, $BB = 10^{10}$, $HH = 50$; 对于个人

计算机 (例如, IBMPC 386 计算机), $AA = 3 \times 10^4$, $BB = 3 \times 10^5$, $HH = 10^3$. 这里 AA、BB 和 HH 的单位与活化能 E 的单位相同, 大量材料的计算结果证明了这些参数的取值是合理的.

5.4 特征点分析法[151,152]

5.4.1 方法 1[151]

特征点分析法就是利用 DSC 曲线上几个特征点的数据计算材料的热分解动力学参数. 图 5-1 是一条典型的 DSC 曲线示意图, 横坐标是温度, 纵坐标是放热速率. 图 5-1 中 T_i 代表曲线上左拐点对应的温度 (T_i 可用镜面微分法、差商法、抛物线法或者样条函数法求得), α_i 是 T_i 时刻对应的反应深度, T_p 代表峰值温度, α_p 是 T_p 时刻对应的反应深度; T_0 仍表示反应起始温度, β 仍表示线性升温速率. 下面我们导出利用 T_0、T_i、T_p、β、α_i、α_p 这六个数据计算动力学参数的方程.

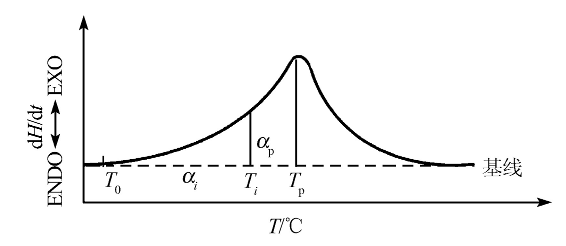


图 5-1 典型的 DSC 曲线示意图

T_i. 曲线上左拐点对应的温度; T_p. 峰值温度; α_i. T_i 时刻对应的反应深度; α_p. T_p 时刻对应的反应深度

将方程 (2-11) 代入方程 (2-22), 再两边对 T 求导, 得

$$\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{E}{RT^2}\left[\frac{2T_0}{T}+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right] + \frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\} \tag{5-21}$$

当 $T = T_\mathrm{p}$ 时, 放热速率达到最大 (图 5-1), 此时

$$\left.\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{p},\alpha=\alpha_\mathrm{p}} = 0$$

由此我们得到第一个方程

$$\frac{E}{RT_\mathrm{p}^2}\left[\frac{2T_0}{T_\mathrm{p}}+\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{p}}\right)\right]+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{p}}\right)\right]^2 f'(\alpha_\mathrm{p})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)=0 \tag{5-22}$$

将方程 (5-21) 两边对 T 求导, 得

$$\frac{\mathrm{d}^2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{E}{RT^4}\left(-6T_0-\frac{3E}{R}+\frac{6ET_0}{RT}+\frac{E^2}{R^2T}-\frac{E^2T_0}{R^2T^2}\right)\right.$$
$$+\frac{A}{\beta}\frac{3E}{RT^3}\left(2T_0+\frac{E}{R}-\frac{ET_0}{RT}\right)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
$$\left.+\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3\left[(f'(\alpha))^2+f(\alpha)f''(\alpha)\right]\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)\right\} \tag{5-23}$$

在 DSC 曲线的拐点 (图 5-1), 我们有条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}\right|_{T=T_i,\alpha=\alpha_i}=0$$

从而得到第二个方程

$$\frac{E}{RT_i^3}\left\{\frac{3T_0}{T_i}+\left(\frac{E}{RT_i}-3\right)\left[\frac{3T_0}{T_i}+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{A}{\beta}\frac{3E}{RT_i^2}\left[\frac{2T_0}{T_i}+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]$$
$$\times\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]f'(\alpha_i)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)+\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]^3$$
$$\times\left[(f'(\alpha_i))^2+f(\alpha_i)f''(\alpha_i)\right]\exp\left(-\frac{2E}{RT_i}\right)=0 \tag{5-24}$$

在式 (5-22) 中, 若 $f'(\alpha_\mathrm{p})\neq 0$, 令

$$J=\frac{-\frac{E}{RT_\mathrm{p}^2}\left[\frac{2T_0}{T_\mathrm{p}}+\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{p}}\right)\right]}{\left[1+\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{p}}\right)\right]^2f'(\alpha_\mathrm{p})}$$

由此可得

$$\frac{A}{\beta}=J\exp\left(\frac{E}{RT_\mathrm{P}}\right) \tag{5-25}$$

把式 (5-25) 代入式 (5-24), 得

$$\frac{E}{RT_i^3}\left\{\frac{3T_0}{T_i}+\left(\frac{E}{RT_i}-3\right)\left[\frac{3T_0}{T_i}+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}$$
$$+\frac{3JE}{RT_i^2}\left[\frac{2T_0}{T_i}+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]f'(\alpha_i)\exp\left[\frac{E}{R_i}\left(\frac{1}{T_\mathrm{p}}-\frac{1}{T_i}\right)\right]$$
$$+J^2\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]^3\left[(f'(\alpha_i))^2+f(\alpha_i)f''(\alpha_i)\right]\exp\left[\frac{2E}{R}\left(\frac{1}{T_\mathrm{p}}-\frac{1}{T_i}\right)\right]=0 \tag{5-26}$$

可以看出, 式 (5-26) 是一个关于 E 的非线性方程, 可利用解方程 (5-20) 的方法求解, 从而计算出 E. 需要指出, 我们是把 $\dfrac{A}{\beta}$ 的表达式 (5-25) 代入式 (5-24) 得到式 (5-26), 最后解式 (5-26) 求出 E. 这样就避免了在联立解方程 (5-22)[或者 (5-25)] 和 (5-24) 的过程中当 E 值比较大时方程 (5-22)[或者 (5-25)] 和 (5-24) 中指数函数的值超过计算机所能表示的最小数 (或者最大数) 而发生溢出导致停机的可能性. 显然, 在式 (5-26) 中, 因为 T_{p} 与 T_i 接近, $\left(\dfrac{1}{T_{\mathrm{p}}}-\dfrac{1}{T_i}\right)$ 较小, 所以指数函数的值一般来说不会超界.

由式 (5-26) 计算出 E 后, 可由式 (5-25) 计算 A. 为了避免指数函数的值超界, 我们不去计算 A 而改算 A 的常用对数. 在式 (5-25) 中, 若 $J<0$, 则 $A<0$, 这时不计算 $\lg A$(也就是不计算 A); 若 $J>0$, 则 $\lg A$ 按式 (5-27) 计算:

$$\lg A=\lg\beta+\lg J+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\lg e \tag{5-27}$$

求方程 (5-26) 的根时, 对于微型计算机, 一般情况下计算参数选为: $E_1=10^{-10}\sim 10^{-8}$, $E_2=10^{-2}\sim10^{-1}$, $AA=10, BB=3\times10^5$, $HH=10^3$. 当然, 对于有些材料, 也可以先在计算机上试算几次, 以便确定出更合理的参数.

表 5-4 列出了表 5-1 中 30 种微分形式机理函数对应的一阶导数和二阶导数. 从表 5-4 中可以看出, 对于 23 号函数, $f''(\alpha)=f'(\alpha)=0$, 上述计算方法不适用. 这时, 从式 (5-22) 和式 (5-24) 可得如下两个方程

$$\frac{2T_0}{T_{\mathrm{p}}}+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\left(1-\frac{T_0}{T_{\mathrm{p}}}\right)=0 \tag{5-28}$$

$$\frac{3T_0}{T_i}+\left(\frac{E}{RT_i}-3\right)\left[\frac{3T_0}{T_i}+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]=0 \tag{5-29}$$

从式 (5-28) 得到 E 的一个值, 即

$$E_1=\frac{-2RT_0T_{\mathrm{p}}}{T_{\mathrm{p}}-T_0}$$

整理式 (5-29) 得到一个关于 E 的一元二次方程, 即

$$(T_i-T_0)\,E^2-3RT_i\,(T_i-2T_0)\,E-6R^2T_0T_i^2=0 \tag{5-30}$$

解方程 (5-30) 得到 E 的两个值, 即

$$E_2=\frac{3RT_i}{2\,(T_i-T_0)}\left[(T_i-2T_0)+\sqrt{\left[2T_i^2+(T_i-2T_0)^2\right]/3}\right]$$

$$E_3=\frac{3RT_i}{2\,(T_i-T_0)}\left[(T_i-2T_0)-\sqrt{\left[2T_i^2+(T_i-2T_0)^2\right]/3}\right]$$

可见, 对于 23 号机理函数, 利用本方法能计算出三个 E 的值, 而 A 的值不能确定.

表 5-4　30 种微分形式机理函数的一阶和二阶导数

函数序号	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
1	$-\frac{1}{2}\alpha^{-2}$	α^{-3}
2	$-(1-\alpha)^{-1}[\ln(1-\alpha)]^{-2}$	$-[2+\ln(1-\alpha)]\times$ $(1-\alpha)^{-2}[\ln(1-\alpha)]^{-3}$
3	$-\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{4}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-2}$	$-\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-\frac{7}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-2}\times$ $\{2-(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-1}\}$
4, 5 $\left(n=2,\frac{1}{2}\right)$	$-\frac{2}{n}(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-(n-1)}$ $-\frac{n-1}{n}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-n}$	$-\frac{2}{3n}(1-\alpha)^{-4/3}\times$ $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-(n-1)}+\frac{2}{3}\frac{n-1}{n}\times$ $(1-\alpha)^{-1}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-n}$ $+\frac{n-1}{3}(1-\alpha)^{-2/3}$ $[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-(n+1)}$
6	$-2(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$ $+[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{-1}{2}}$	$-(1-\alpha)^{-\frac{3}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$ $-\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-\frac{1}{2}}$ $-\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-\frac{3}{2}}$
7	$(1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1}$ $-\frac{1}{2}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-2}$	$-\frac{1}{3}(1+\alpha)^{-\frac{4}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1}$ $-\frac{1}{3}(1+\alpha)^{-1}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-2}$ $+\frac{1}{3}(1+\alpha)^{-\frac{2}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-3}$
8	$-2(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-1}$ $-\frac{1}{2}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-2}$	$\frac{2}{3}(1-\alpha)^{-\frac{2}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-1}$ $+\frac{2}{3}(1-\alpha)^{-1}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-2}$ $+\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-\frac{4}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-3}$
9	-1	0
$10\sim16$ $(n=\frac{2}{3},\frac{1}{2},\frac{1}{3},$ $4,\frac{1}{4},2,3)$	$-\frac{1}{n}[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$ $-\frac{n-1}{n}[-\ln(1-\alpha)]^{-n}$	$\frac{n-1}{n}(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{-n}$ $+(n-1)(1-\alpha)^{-1}\times$ $[-\ln(1-\alpha)]^{-(n+1)}$
$17\sim22$ $\left(n=\frac{1}{2},3,2,4,\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$	$\frac{n-1}{n}(1-\alpha)^{-n}$	$(n-1)(1-\alpha)^{-(n+1)}$

续表

函数序号	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
$23\sim 27$ $\left(n=1,\dfrac{3}{2},\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{3},\dfrac{1}{4}\right)$	$-\dfrac{n-1}{n}\alpha^{-n}$	$(n-1)\alpha^{-(n+1)}$
28	$-2(1-\alpha)$	2
29	$-2(1-\alpha)$	2
30	$-3(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$\dfrac{3}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$

综上所述, 给定一种材料, 只要知道 T_0、T_i、T_p 和 β、α_i、α_p 的值, 利用本方法, 对于表 5-1 中列出的 30 种微分形式机理函数以及表 5-4 中对应的一阶导数和二阶导数, 一般来说都可算出材料的 E 和 A 值. 然后对所得结果进行逻辑选择, 求出最概然机理函数和相应的动力学参数.

5.4.2 方法 2[152]

由式 (2-2)、式 (2-5) 知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{5-31}$$

式 (5-31) 两边对 T 求导, 得

$$\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{E}{RT^2}\right] \tag{5-32}$$

当 $T=T_\mathrm{p}$ 时, 反应速率达到最大, 从条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{p},\alpha=\alpha_\mathrm{p}}=0$$

我们得到第一个方程:

$$\frac{A}{\beta}f'(\alpha_\mathrm{p})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)+\frac{E}{RT_\mathrm{p}^2}=0 \tag{5-33}$$

方程 (5-32) 两边对 T 求导, 得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}=&Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{A^2}{\beta^2}\ f'^2(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{3AE}{\beta RT^2}f'(\alpha)\right.\\&\left.\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A^2}{\beta^2}f''(\alpha)f(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{E^2-2ERT}{R^2T^4}\right\}\end{aligned} \tag{5-34}$$

在 DSC 曲线的拐点处, 我们有条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}\right|_{T=T_i,\alpha=\alpha_i}=0$$

从而得到第二个方程

$$\begin{aligned}&\frac{A^2}{\beta^2}f^{'2}(\alpha_i)\exp\left(-\frac{2E}{RT_i}\right)+\frac{3AE}{\beta RT_i^2}f'(\alpha_i)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)\\&+\frac{A^2}{\beta^2}f''(\alpha_i)f(\alpha_i)\exp\left(-\frac{2E}{RT_i}\right)+\frac{E^2-2ERT_i}{R^2T_i^4}=0\end{aligned}\tag{5-35}$$

联立方程 (5-33) 和 (5-35), 即可求出非等温反应动力学参数 E 和 A 的值.

5.5　微分修正法[153,154]

在放热速率方程法中, 从非等温条件下的热分解动力学方程出发, 利用最小二乘法计算动力学参数时得到的方程组是非线性的, 求解比较困难. 我们知道, 等温条件下的热分解动力学方程也可用于非等温的情况 (至少凭经验). 因此, 为了避开求解非线性方程组的困难, 我们首先从等温条件下的热分解动力学方程出发, 对于表 5-2 中的前 11 种类型的机理函数, 利用线性最小二乘 (linear least squares, LLS) 法计算出相应的各组动力学参数; 然后从非等温条件下的热分解动力学方程出发, 利用微分校正 (differential correction, DC) 技术对 LLS 方法的结果做进一步改善; 最后对全部计算结果进行逻辑分析, 以便确定出合理的机理类型和相应的动力学参数.

下面从等温条件下的热分解动力学方程出发, 以表 5-2 中的机理函数 7[方程 (5-36)] 为例, 描述 LLS 方法的计算过程.

$$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k\tag{5-36}$$

把式 (5-36) 代入方程 (5-31), 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\tag{5-37}$$

式 (5-37) 两边取自然对数, 得

$$\ln\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\ln A+\left(-\frac{E}{R}\right)\frac{1}{T}+n\ln(1-\alpha)+m\ln\alpha+k\ln[1-\ln(1-\alpha)]\tag{5-38}$$

为了叙述方便, 令

$$
\begin{aligned}
y &= \ln \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \\
x &= \frac{1}{T} \\
S &= \ln(1-\alpha) \\
Z &= \ln \alpha \\
u &= \ln[1-\ln(1-\alpha)] \\
V &= \ln[-\ln(1-\alpha)]
\end{aligned}
$$

则方程 (5-38) 变为

$$
y = \ln A + \left(-\frac{E}{R}\right) x + nS + mZ + ku \tag{5-39}
$$

从材料的一条 DSC 曲线可得到原始数据 T_i, α_i, $\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,L)$, 利用 $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{H_0}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$, 由 $\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i$ 的值可算出 $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$ 的值. 将这些原始数据代入方程 (5-39) 得到 L 个方程, 然后考虑评价函数 $\varOmega(A,E,n,m,k)$ 的极小值：

$$
\varOmega(A,E,n,m,k) = \sum_{i=1}^{L}\left(y_i - \ln A + \frac{E}{R}x_i - nS_i - mZ_i - ku_i\right)^2
$$

由 $\varOmega(A,\ E,\ n,\ m,\ k)$ 取极小值的必要条件

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \varOmega}{\partial A} &= 0 \\
\frac{\partial \varOmega}{\partial E} &= 0 \\
\frac{\partial \varOmega}{\partial n} &= 0 \\
\frac{\partial \varOmega}{\partial m} &= 0 \\
\frac{\partial \varOmega}{\partial k} &= 0
\end{aligned}
$$

可得到如下正规方程组

$$
L\ \ln A + \left(\sum_{i=1}^{L} x_i\right)\left(-\frac{E}{R}\right) + \left(\sum_{i=1}^{L} S_i\right)n + \left(\sum_{i=1}^{L} Z_i\right)m + \left(\sum_{i=1}^{L} u_i\right)k = \sum_{i=1}^{L} y_i
$$

$$
\begin{aligned}
&\left(\sum_{i=1}^{L} x_i\right)\ln A + \left(\sum_{i=1}^{L} x_i^2\right)\left(-\frac{E}{R}\right) + \left(\sum_{i=1}^{L} S_i x_i\right)n \\
&+ \left(\sum_{i=1}^{L} Z_i x_i\right)m + \left(\sum_{i=1}^{L} u_i x_i\right)k = \sum_{i=1}^{L} x_i y_i
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
&\left(\sum_{i=1}^{L} S_i\right)\ln A+\left(\sum_{i=1}^{L} x_iS_i\right)\left(-\frac{E}{R}\right)+\left(\sum_{i=1}^{L} S_i^2\right)n\\
&+\left(\sum_{i=1}^{L} Z_iS_i\right)m+\left(\sum_{i=1}^{L} u_iS_i\right)k=\sum_{i=1}^{L} S_iy_i\\
&\left(\sum_{i=1}^{L} Z_i\right)\ln A+\left(\sum_{i=1}^{L} x_iZ_i\right)\left(-\frac{E}{R}\right)+\left(\sum_{i=1}^{L} S_iZ_i\right)n\\
&+\left(\sum_{i=1}^{L} Z_i^2\right)m+\left(\sum_{i=1}^{L} u_iZ_i\right)k=\sum_{i=1}^{L} Z_iy_i\\
&\left(\sum_{i=1}^{L} u_i\right)\ln A+\left(\sum_{i=1}^{L} x_iu_i\right)\left(-\frac{E}{R}\right)+\left(\sum_{i=1}^{L} S_iu_i\right)n\\
&+\left(\sum_{i=1}^{L} Z_iu_i\right)m+\left(\sum_{i=1}^{L} u_i^2\right)k=\sum_{i=1}^{L} u_iy_i
\end{aligned}$$

这个方程组是线性的, 容易求解, 从而可算出机理函数 7 对应的动力学参数 A、E、n、m、k 的值.

利用同样的方法, 对表 5-2 中的前 11 种类型的机理函数都可导出对应的计算动力学参数的线性方程组, 从而可方便地求出动力学参数.

为了书写简单, 引入以下记号

$$a_1=\sum_{i=1}^{L} x_i$$

$$a_2=\sum_{i=1}^{L} x_i^2$$

$$a_3=\sum_{i=1}^{L} S_i$$

$$a_4=\sum_{i=1}^{L} x_iS_i$$

$$a_5=\sum_{i=1}^{L} S_i^2$$

$$a_6=\sum_{i=1}^{L} Z_i$$

$$a_7=\sum_{i=1}^{L} x_iZ_i$$

$$a_8 = \sum_{i=1}^{L} S_i Z_i$$

$$a_9 = \sum_{i=1}^{L} Z_i^2$$

$$a_{10} = \sum_{i=1}^{L} u_i$$

$$a_{11} = \sum_{i=1}^{L} x_i u_i$$

$$a_{12} = \sum_{i=1}^{L} S_i u_i$$

$$a_{13} = \sum_{i=1}^{L} Z_i u_i$$

$$a_{14} = \sum_{i=1}^{L} u_i^2$$

$$a_{15} = \sum_{i=1}^{L} V_i$$

$$a_{16} = \sum_{i=1}^{L} x_i V_i$$

$$a_{17} = \sum_{i=1}^{L} S_i V_i$$

$$a_{18} = \sum_{i=1}^{L} Z_i V_i$$

$$a_{19} = \sum_{i=1}^{L} V_i^2$$

$$b_1 = \sum_{i=1}^{L} y_i$$

$$b_2 = \sum_{i=1}^{L} x_i y_i$$

$$b_3 = \sum_{i=1}^{L} S_i y_i$$

$$b_4 = \sum_{i=1}^{L} Z_i y_i$$

$$b_5 = \sum_{i=1}^{L} u_i y_i$$

$$b_6 = \sum_{i=1}^{L} V_i y_i$$

表 5-2 中前 11 种微分机理函数对应的正规方程组列于表 5-5 中.

表 5-5　LLS 方法中 11 种机理函数对应的正规方程组

函数序号	正规方程组
1	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 \\ a_1 & a_2 & a_4 \\ a_3 & a_4 & a_5 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$
2	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_6 \\ a_1 & a_2 & a_7 \\ a_6 & a_7 & a_9 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_4 \end{bmatrix}$
3	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_{10} \\ a_1 & a_2 & a_{11} \\ a_{10} & a_{11} & a_{14} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_5 \end{bmatrix}$
4	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 & a_6 \\ a_1 & a_2 & a_4 & a_7 \\ a_3 & a_4 & a_5 & a_8 \\ a_6 & a_7 & a_8 & a_9 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \\ m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix}$
5	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_6 & a_{10} \\ a_1 & a_2 & a_7 & a_{11} \\ a_6 & a_7 & a_9 & a_{13} \\ a_{10} & a_{11} & a_{13} & a_{14} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_4 \\ b_5 \end{bmatrix}$
6	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 & a_{10} \\ a_1 & a_2 & a_4 & a_{11} \\ a_3 & a_4 & a_5 & a_{12} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{14} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_5 \end{bmatrix}$
7	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 & a_6 & a_{10} \\ a_1 & a_2 & a_4 & a_7 & a_{11} \\ a_3 & a_4 & a_5 & a_8 & a_{12} \\ a_6 & a_7 & a_8 & a_9 & a_{13} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \end{bmatrix}$
8	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_{15} \\ a_1 & a_2 & a_{16} \\ a_{15} & a_{16} & a_{19} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_6 \end{bmatrix}$

续表

函数序号	正规方程组
9	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_6 & a_{15} \\ a_1 & a_2 & a_7 & a_{16} \\ a_6 & a_7 & a_9 & a_{18} \\ a_{15} & a_{16} & a_{18} & a_{19} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_4 \\ b_6 \end{bmatrix}$
10	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 & a_{15} \\ a_1 & a_2 & a_4 & a_{16} \\ a_3 & a_4 & a_5 & a_{17} \\ a_{15} & a_{16} & a_{17} & a_{19} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_6 \end{bmatrix}$
11	$\begin{bmatrix} L & a_1 & a_3 & a_6 & a_{15} \\ a_1 & a_2 & a_4 & a_7 & a_{16} \\ a_3 & a_4 & a_5 & a_8 & a_{17} \\ a_6 & a_7 & a_8 & a_9 & a_{18} \\ a_{15} & a_{16} & a_{17} & a_{18} & a_{19} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln A \\ -\dfrac{E}{R} \\ n \\ m \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_6 \end{bmatrix}$

LLS 方法依据的是等温条件下的热分解动力学方程, 对于材料在非等温条件下的实验数据来说, 由 LLS 方法所得结果就需要用 DC 方法进一步改善. 下面我们仍以机理函数 7 为例描述 DC 方法的计算过程.

把式 (5-36) 和式 (2-11) 代入非等温条件下的热分解动力学方程 (2-22), 得到

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-40}$$

式 (5-40) 分离变量, 并注意到式 (2-11), 然后两边积分, 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{5-41}$$

根据 4.16 节的结果, 有

$$\int_{T_0}^T\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = (T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-42}$$

结合式 (5-41) 和式 (5-42), 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k} = \frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-43}$$

把原始数据 $T_i, \alpha_i (i=1,2,\cdots,L)$ 代入式 (5-43), 得

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k} = \frac{A}{\beta}(T_i-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \tag{5-44}$$

引入两个函数记号,

$$F_7(\alpha_i, n, m, k) = \int_0^{\alpha_i} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n [1-\ln(1-\alpha)]^k}$$

$$G(T_i, A, E) = \frac{A}{\beta}(T_i - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)$$

这样, 方程组 (5-44) 变成

$$F_7(\alpha_i, n, m, k) = G(T_i, A, E) \tag{5-45}$$

令 A_0、E_0、n_0、m_0 和 k_0 是 LLS 方法导出的这些参数的近似值; ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 是为了达到 “最佳拟合” 条件所必须采用的修正值, 则

$$A = A_0 + \Delta A \tag{5-46}$$

$$E = E_0 + \Delta E \tag{5-47}$$

$$n = n_0 + \Delta n \tag{5-48}$$

$$m = m_0 + \Delta m \tag{5-49}$$

$$k = k_0 + \Delta k \tag{5-50}$$

按照 Taylor 展开式

$$\begin{aligned} F_7(\alpha_i, n, m, k) =& F_7(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) + F'_{7n}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta n \\ &+ F'_{7m}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta m + F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta k + \cdots \end{aligned} \tag{5-51}$$

$$G(T_i, A, E) = G(T_i, A_0, E_0) + G'_A(T_i, A_0, E_0)\Delta A + G'_E(T_i, A_0, E_0)\Delta E + \cdots \tag{5-52}$$

式中, $F'_{7n}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)$ 表示函数 $F_7(\alpha_i, n, m, k)$ 对 n 的一阶导数在 $(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)$ 的值, 其余函数的意义类似. 忽略式 (5-51) 和式 (5-52) 中 ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 的高次幂, 则方程组 (5-45) 变为

$$\begin{aligned} & F_7(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) + F'_{7n}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta n \\ & \quad + F'_{7m}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta m + F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)\Delta k \\ =& G(T_i, A_0, E_0) + G'_A(T_i, A_0, E_0)\Delta A \\ & \quad + G'_E(T_i, A_0, E_0)\Delta E \quad (i = 1, 2, \cdots, L) \end{aligned} \tag{5-53}$$

在方程组 (5-53) 中, 共有 5 个未知量、L 个方程, 一般情况下 $L > 5$, 需要利用最小二乘法求解. 为此, 考虑如下评价函数

$$\begin{aligned}Q(\Delta A,\Delta E,\Delta n,\Delta m,\Delta k)=\sum_{i=1}^{L}&[F_7(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)-G(T_i,A_0,E_0)\\&-G'_A(T_i,A_0,E_0)\Delta A-G'_E(T_i,A_0,E_0)\Delta E\\&+F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\Delta n+F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\Delta m\\&+F'_{7k}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\Delta k]^2\end{aligned}$$

现在问题变为求 ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 合适的值以便使函数 $Q(\Delta A$、ΔE、Δn、Δm、$\Delta k)$ 取最小值. 必要条件是

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta A}=0$$
$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta E}=0$$
$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta n}=0$$
$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta m}=0$$
$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta k}=0$$

由此可导出如下正规方程组

$$\begin{aligned}&\Delta A\sum_{i=1}^{L}[G'_A(T_i,A_0,E_0)]^2+\Delta E\sum_{i=1}^{L}G'_E(T_i,A_0,E_0)G'_A(T_i,A_0,E_0)\\&+(-\Delta n)\sum_{i=1}^{L}F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_A(T_i,A_0,E_0)\\&+(-\Delta m)\sum_{i=1}^{L}F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_A(T_i,A_0,E_0)\\&+(-\Delta k)\sum_{i=1}^{L}F'_{7k}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_A(T_i,A_0,E_0)\\=&\sum_{i=1}^{L}[F_7(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)-G(T_i,A_0,E_0)]G'_A(T_i,A_0,E_0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\Delta A\sum_{i=1}^{L}G'_A(T_i,A_0,E_0)G'_E(T_i,A_0,E_0)+\Delta E\sum_{i=1}^{L}[G'_E(T_i,A_0,E_0)]^2\\&+(-\Delta n)\sum_{i=1}^{L}F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_E(T_i,A_0,E_0)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+(-\Delta m)\sum_{i=1}^{L}F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_E(T_i,A_0,E_0)\\
&+(-\Delta k)\sum_{i=1}^{L}F'_{7k}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)G'_E(T_i,A_0,E_0)\\
=&\sum_{i=1}^{L}[F_7(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)-G(T_i,A_0,E_0)]G'_E(T_i,A_0,E_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\Delta A\sum_{i=1}^{L}G'_A(T_i,A_0,E_0)F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+\Delta E\sum_{i=1}^{L}G'_E(T_i,A_0,E_0)F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+(-\Delta n)\sum_{i=1}^{L}[F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)]^2\\
&+(-\Delta m)\sum_{i=1}^{L}F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+(-\Delta k)\sum_{i=1}^{L}F'_{7k}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
=&\sum_{i=1}^{L}[F_7(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)-G(T_i,A_0,E_0)]F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\Delta A\sum_{i=1}^{L}G'_A(T_i,A_0,E_0)F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+\Delta E\sum_{i=1}^{L}G'_E(T_i,A_0,E_0)F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+(-\Delta n)\sum_{i=1}^{L}F'_{7n}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
&+(-\Delta m)\sum_{i=1}^{L}[F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)]^2\\
&+(-\Delta k)\sum_{i=1}^{L}F'_{7k}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)\\
=&\sum_{i=1}^{L}[F_7(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)-G(T_i,A_0,E_0)]F'_{7m}(\alpha_i,n_0,m_0,k_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\Delta A \sum_{i=1}^{L} G'_A(T_i, A_0, E_0) F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) \\
&+\Delta E \sum_{i=1}^{L} G'_E(T_i, A_0, E_0) F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) \\
&+(-\Delta n) \sum_{i=1}^{L} F'_{7n}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) \\
&+(-\Delta m) \sum_{i=1}^{L} F'_{7m}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) \\
&(-\Delta k) \sum_{i=1}^{L} [F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)]^2 \\
=& \sum_{i=1}^{L} [F_7(\alpha_i, n_0, m_0, k_0) - G(T_i, A_0, E_0)] F'_{7k}(\alpha_i, n_0, m_0, k_0)
\end{aligned}
$$

这个方程组对 ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 来说是线性的, 在所有系数的值计算之后是容易求解的, 从而可解得 ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 的值. 忽略二阶和高阶项使得由 Taylor 展开式得到的级数被截断, 所以就不能指望上述方程组的解会立即给出 ΔA、ΔE、Δn、Δm 和 Δk 的最佳值. 把由此得到的值代入式 (5-46)$\sim$ 式 (5-50) 与初值 A_0、E_0、n_0、m_0 和 k_0 相结合就得到一组新的初值, 重复上述过程可得到另一组修正值. 如此迭代直到所要求的精度满足为止.

同样的处理也可用于其他的机理函数类型而得到类似的线性方程组. 为了书写简单, 引入以下记号:

$$
\begin{aligned}
&G(T_i, A, E) = \frac{A}{\beta}(T_i - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \\
&G'_A(T_i, A, E) = \frac{1}{\beta}(T_i - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \\
&G'_E(T_i, A, E) = -\frac{A}{\beta RT_i}(T_i - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \\
&F_1(\alpha_i, n) = \int_0^{\alpha_i} \frac{1}{(1-\alpha)^n}\mathrm{d}\alpha \\
&F'_{1n}(\alpha_i, n) = -\int_0^{\alpha_i} \frac{\ln(1-\alpha)}{(1-\alpha)^n}\mathrm{d}\alpha \\
&F_2(\alpha_i, m) = \int_0^{\alpha_i} \frac{1}{\alpha^m}\mathrm{d}\alpha \\
&F'_{2m}(\alpha_i, m) = -\int_0^{\alpha_i} \frac{\ln\alpha}{\alpha^m}\mathrm{d}\alpha \\
&F_3(\alpha_i, k) = \int_0^{\alpha_i} \frac{1}{[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha
\end{aligned}
$$

$$F'_{3k}(\alpha_i,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[1-\ln(1-\alpha)]}{[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_4(\alpha_i,n,m)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{\alpha^m(1-\alpha)^n}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{4n}(\alpha_i,n,m)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha^m(1-\alpha)^n}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{4m}(\alpha_i,n,m)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_5(\alpha_i,m,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{\alpha^m[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{5m}(\alpha_i,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln\alpha}{\alpha^m[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{5k}(\alpha_i,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[1-\ln(1-\alpha)]}{\alpha^m[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_6(\alpha_i,n,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{6n}(\alpha_i,n,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln(1-\alpha)}{(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{6k}(\alpha_i,n,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[1-\ln(1-\alpha)]}{(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_7(\alpha_i,n,m,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{7n}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{7m}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{7k}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[1-\ln(1-\alpha)]}{\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_8(\alpha_i,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{8k}(\alpha_i,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[-\ln(1-\alpha)]}{[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_9(\alpha_i,m,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{\alpha^m[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{9m}(\alpha_i,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln\alpha}{\alpha^m[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F'_{9k}(\alpha_i,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[-\ln(1-\alpha)]}{\alpha^m[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$
$$F_{10}(\alpha_i,n,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{10n}(\alpha_i,n,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln(1-\alpha)}{(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{10k}(\alpha_i,n,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[-\ln(1-\alpha)]}{(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{11}(\alpha_i,n,m,k)=\int_0^{\alpha_i}\frac{1}{\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{11n}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{11m}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln\alpha}{\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

$$F'_{11k}(\alpha_i,n,m,k)=-\int_0^{\alpha_i}\frac{\ln[-\ln(1-\alpha)]}{\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k}\mathrm{d}\alpha$$

在以下表示式中, 用 G_i 表示 $G(T_i,\ A_0,\ E_0)$; $(G'_A)_i$ 表示 $G'_A(T_i,A_0,E_0)$; $(G'_A)_i^2$ 表示 $[G'_A(T_i,A_0,E_0)]^2$; $(F_1)_i$ 表示 $F_1(\alpha_i,n_0)$; $(F'_{1n})_i$ 表示 $F'_{1n}(\alpha_i,n_0)$; $(F'_{1n})_i^2$ 表示 $[F'_{1n}(\alpha_i,n_0)]^2$; 其余类推.

$$C_0=\sum_{i=1}^{L}(G'_A)_i^2$$

$$C_1=\sum_{i=1}^{L}(G'_A)_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_2=\sum_{i=1}^{L}(G'_E)_i^2$$

$$C_3=\sum_{i=1}^{L}(F'_{1n})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_4=\sum_{i=1}^{L}(F'_{1n})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_5=\sum_{i=1}^{L}(F'_{1n})_i^2$$

$$C_6=\sum_{i=1}^{L}(F'_{2m})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_7=\sum_{i=1}^{L}(F'_{2m})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_8=\sum_{i=1}^{L}(F'_{2m})_i^2$$

$$C_{10}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{3k})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_{11}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{3k})_i^2$$

$$C_{12}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4n})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_{13}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4n})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_{14}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4n})_i^2$$

$$C_{15}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4m})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_{16}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4m})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_{17}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4m})_i\cdot(F'_{4n})_i$$

$$C_{18}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{4m})_i^2$$

$$C_{19}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5m})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_{20}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5m})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_{21}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5m})_i^2$$

$$C_{22}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5k})_i\cdot(G'_A)_i$$

$$C_{23}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5k})_i\cdot(G'_E)_i$$

$$C_{24}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5k})_i\cdot(F'_{5m})_i$$

$$C_{25}=\sum_{i=1}^{L}(F'_{5k})_i^2$$

$$C_{26} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6n})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{27} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6n})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{28} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6n})_i^2$$

$$C_{29} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{30} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{31} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6k})_i \cdot (F'_{6n})_i$$

$$C_{32} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{6k})_i^2$$

$$C_{33} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7n})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{34} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7n})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{35} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7n})_i^2$$

$$C_{36} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7m})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{37} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7m})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{38} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7m})_i \cdot (F'_{7n})_i$$

$$C_{39} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7m})_i^2$$

$$C_{40} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{41} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{42} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7k})_i \cdot (F'_{7n})_i$$

$$C_{43} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7k})_i \cdot (F'_{7m})_i$$

$$C_{44} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{7k})_i^2$$

$$C_{45} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{8k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{46} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{8k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{47} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{8k})_i^2$$

$$C_{48} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9m})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{49} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9m})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{50} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9m})_i^2$$

$$C_{51} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{52} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{53} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9k})_i \cdot (F'_{9m})_i$$

$$C_{54} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{9k})_i^2$$

$$C_{55} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10n})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{56} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10n})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{57} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10n})_i^2$$

$$C_{58} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{59} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{60} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10k})_i \cdot (F'_{10n})_i$$

$$C_{61} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{10k})_i^2$$

$$C_{62} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11n})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{63} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11n})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{64} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11n})_i^2$$

$$C_{65} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11m})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{66} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11m})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{67} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11m})_i \cdot (F'_{11n})_i$$

$$C_{68} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11m})_i^2$$

$$C_{69} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11k})_i \cdot (G'_A)_i$$

$$C_{70} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11k})_i \cdot (G'_E)_i$$

$$C_{71} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11k})_i \cdot (F'_{11n})_i$$

$$C_{72} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11k})_i \cdot (F'_{11m})_i$$

$$C_{73} = \sum_{i=1}^{L} (F'_{11k})_i^2$$

$$(W_j)_i = (F_j)_i - G_i$$

$$d_{j1} = \sum_{i=1}^{L} (W_j)_i \cdot (G'_A)_i$$

$$d_{j2} = \sum_{i=1}^{L} (W_j)_i \cdot (G'_E)_i \quad (j = 1, 2, \cdots, 11)$$

$$d_{13} = \sum_{i=1}^{L} (W_1)_i \cdot (F'_{1n})_i$$

$$d_{23} = \sum_{i=1}^{L} (W_2)_i \cdot (F'_{2m})_i$$

$$d_{33} = \sum_{i=1}^{L} (W_3)_i \cdot (F'_{3k})_i$$

$$d_{43} = \sum_{i=1}^{L} (W_4)_i \cdot (F'_{4n})_i$$

$$d_{44} = \sum_{i=1}^{L} (W_4)_i \cdot (F'_{4m})_i$$

$$d_{53} = \sum_{i=1}^{L} (W_5)_i \cdot (F'_{5m})_i$$

$$d_{54} = \sum_{i=1}^{L} (W_5)_i \cdot (F'_{5k})_i$$

$$d_{63} = \sum_{i=1}^{L} (W_6)_i \cdot (F'_{6n})_i$$

$$d_{64} = \sum_{i=1}^{L} (W_6)_i \cdot (F'_{6k})_i$$

$$d_{73} = \sum_{i=1}^{L} (W_7)_i \cdot (F'_{7n})_i$$

$$d_{74} = \sum_{i=1}^{L} (W_7)_i \cdot (F'_{7m})_i$$

$$d_{75} = \sum_{i=1}^{L} (W_7)_i \cdot (F'_{7k})_i$$

$$d_{83} = \sum_{i=1}^{L} (W_8)_i \cdot (F'_{8k})_i$$

$$d_{93} = \sum_{i=1}^{L} (W_9)_i \cdot (F'_{9m})_i$$

$$d_{94} = \sum_{i=1}^{L} (W_9)_i \cdot (F'_{9k})_i$$

$$d_{103} = \sum_{i=1}^{L} (W_{10})_i \cdot (F'_{10n})_i$$

$$d_{104} = \sum_{i=1}^{L} (W_{10})_i \cdot (F'_{10k})_i$$

$$d_{113} = \sum_{i=1}^{L} (W_{11})_i \cdot (F'_{11n})_i$$

$$d_{114} = \sum_{i=1}^{L} (W_{11})_i \cdot (F'_{11m})_i$$

$$d_{115} = \sum_{i=1}^{L} (W_{11})_i \cdot (F'_{11k})_i$$

对于表 5-2 中前 11 种类型的机理函数, 用 DC 方法导出的线性方程组列于表 5-6 中.

表 5-6　DC 方法中 11 种机理函数对应的正规方程组

函数序号	正规方程组
1	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_3 \\ C_1 & C_2 & C_4 \\ C_3 & C_4 & C_5 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} \\ d_{12} \\ d_{13} \end{bmatrix}$
2	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_6 \\ C_1 & C_2 & C_7 \\ C_6 & C_7 & C_8 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{21} \\ d_{22} \\ d_{23} \end{bmatrix}$
3	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_9 \\ C_1 & C_2 & C_{10} \\ C_9 & C_{10} & C_{11} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{31} \\ d_{32} \\ d_{33} \end{bmatrix}$
4	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{12} & C_{15} \\ C_1 & C_2 & C_{13} & C_{16} \\ C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{17} \\ C_{15} & C_{16} & C_{17} & C_{18} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \\ -\Delta m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{41} \\ d_{42} \\ d_{43} \\ d_{44} \end{bmatrix}$
5	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{19} & C_{22} \\ C_1 & C_2 & C_{20} & C_{23} \\ C_{19} & C_{20} & C_{21} & C_{24} \\ C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta m \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{51} \\ d_{52} \\ d_{53} \\ d_{54} \end{bmatrix}$

续表

函数序号	正规方程组
6	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{26} & C_{29} \\ C_1 & C_2 & C_{27} & C_{30} \\ C_{26} & C_{27} & C_{28} & C_{31} \\ C_{29} & C_{30} & C_{31} & C_{32} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{61} \\ d_{62} \\ d_{63} \\ d_{64} \end{bmatrix}$
7	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{33} & C_{36} & C_{40} \\ C_1 & C_2 & C_{34} & C_{37} & C_{41} \\ C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{38} & C_{42} \\ C_{36} & C_{37} & C_{38} & C_{39} & C_{43} \\ C_{40} & C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \\ -\Delta m \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{71} \\ d_{72} \\ d_{73} \\ d_{74} \\ d_{75} \end{bmatrix}$
8	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{45} \\ C_1 & C_2 & C_{46} \\ C_{45} & C_{46} & C_{47} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{81} \\ d_{82} \\ d_{83} \end{bmatrix}$
9	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{48} & C_{51} \\ C_1 & C_2 & C_{49} & C_{52} \\ C_{48} & C_{49} & C_{50} & C_{53} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta m \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{91} \\ d_{92} \\ d_{93} \\ d_{94} \end{bmatrix}$
10	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{55} & C_{58} \\ C_1 & C_2 & C_{56} & C_{59} \\ C_{55} & C_{56} & C_{57} & C_{60} \\ C_{58} & C_{59} & C_{60} & C_{61} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{101} \\ d_{102} \\ d_{103} \\ d_{104} \end{bmatrix}$
11	$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & C_{62} & C_{65} & C_{69} \\ C_1 & C_2 & C_{63} & C_{66} & C_{70} \\ C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{67} & C_{71} \\ C_{65} & C_{66} & C_{67} & C_{68} & C_{72} \\ C_{69} & C_{70} & C_{71} & C_{72} & C_{73} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta E \\ -\Delta n \\ -\Delta m \\ -\Delta k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{111} \\ d_{112} \\ d_{113} \\ d_{114} \\ d_{115} \end{bmatrix}$

表 5-6 中正规方程组的系数都包含有积分, 这些积分的区间是变化的, 为了程序设计方便, 做变量替换把所有积分都转变为 $-1 \sim 1$ 的定积分, 这样就可以统一利用高斯型数值积分法计算. 高斯型积分法的详细叙述可以从数值分析教科书中查找. 为了明确起见, 下面我们以积分

$$F_1(\alpha_i, n_0) = \int_0^{\alpha_i} \frac{1}{(1-\alpha)^{n_0}} \mathrm{d}\alpha \quad (i = 1, 2, \cdots, L) \tag{5-54}$$

为例 (尽管这个积分可以用初等函数表示) 对高斯积分法的具体应用给予简短的说明.

约定 $\alpha_0 \equiv 0, F_1(0, n_0) \equiv 0$, 则式 (5-54) 可以写成

$$F_1(\alpha_i, n_0) = F_1(\alpha_{i-1}, n_0) + \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^{n_0}} \quad (i = 1, 2, \cdots, L) \tag{5-55}$$

这样积分 $\displaystyle\int_0^{\alpha_i}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^{n_0}}$ 的计算就转变为积分 $\displaystyle\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^{n_0}}$ 的计算. 引入一个新的积分变量 ϕ,

$$\alpha=\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\phi+\frac{1}{2}(\alpha_i+\alpha_{i-1})$$

$$\mathrm{d}\alpha=\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\mathrm{d}\phi$$

则式 (5-55) 右边的积分就转变为 $-1\sim1$ 的另一个定积分.

$$\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^{n_0}}=\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\times\int_{-1}^{1}\frac{\mathrm{d}\phi}{\left[1-\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\phi-\frac{1}{2}(\alpha_i+\alpha_{i-1})\right]^{n_0}} \tag{5-56}$$

按照高斯积分法, 设 v_j 是适当分布在 $-1\sim1$ 的一些特定的结点, 而 g_j 表示对应的权系数, 那么 $-1\sim1$ 的定积分可以用被积函数在这些结点的值的加权和近似表示. 如果取 16 个结点, 则式 (5-56) 变为

$$\begin{aligned}\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^{n_0}}&=\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})\sum_{j=1}^{16}\frac{g_j}{\left[1-\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})v_j-\frac{1}{2}(\alpha_i+\alpha_{i-1})\right]^{n_0}}\\&=\frac{1}{2}\left(\alpha_i-\alpha_{i-1}\right)\sum_{j=1}^{8}\left[\frac{g_j}{\left[1-\frac{1}{2}\left(\alpha_i-\alpha_{i-1}\right)v_j-\frac{1}{2}\left(\alpha_i+\alpha_{i-1}\right)\right]^{n_0}}\right.\\&\quad\left.+\frac{g_j}{\left[1+\frac{1}{2}(\alpha_i-\alpha_{i-1})v_j-\frac{1}{2}(\alpha_i+\alpha_{i-1})\right]^{n_0}}\right]\quad(i=1,2\cdots,L)\end{aligned} \tag{5-57}$$

计算出式 (5-57) 中的 L 个积分以后, 利用递推公式 (5-55) 就可计算出式 (5-54) 中全部 L 个积分的值. 其他各项积分可以用同样的方法计算. 表 5-7 列出了高斯积分法的 16 个结点 v_j 和对应的系数 g_j 的值.

表 5-7 高斯积分法的结点和系数

j	v_j	g_j
1	0.989 400 935 0	0.027 152 459 4
2	0.944 575 023 1	0.062 253 523 9
3	0.865 631 202 4	0.095 158 511 7
4	0.755 404 408 4	0.124 628 971 3
5	0.617 876 244 4	0.149 595 988 8

续表

j	v_j	g_j
6	0.458 016 777 7	0.169 156 519 4
7	0.281 603 550 8	0.182 603 415 0
8	0.095 012 509 8	0.189 450 610 5
9～16	$-v_{17-j}$	g_{17-j}

5.6　Newkirk 法[155]

若 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 且 n=1, 则由方程 (2-2) 知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=k(1-\alpha) \tag{5-58}$$

方程 (5-58) 分离变量, 积分, 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{1-\alpha}=-\ln(1-\alpha)=\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)=k\int_0^t \mathrm{d}t=kt \tag{5-59}$$

即

$$k=-\frac{1}{t}\ln(1-\alpha)$$

对于两个试验, 由方程 (5-58) 和 (2-5) 知

$$\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \tag{5-60}$$

式 (5-60) 即为求 E 的 Newkirk 方程.

5.7　Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法[156]

由方程 (2-2)、(2-5)、(2-6) 知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{5-61}$$

方程 (5-61) 分离变量, 两边取对数, 得

$$\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)\mathrm{d}T}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}\quad\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\beta\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right) \tag{5-62}$$

式 (5-62) 即为 Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 方程.

由 $\ln\left[\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)\mathrm{d}T}\right]$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 用最小二乘法拟合数据, 从斜率求 E, 截距求 A.

将 $\mathrm{d}T=\beta\mathrm{d}t$ 代入方程 (5-62), 得

$$\ln\left[\frac{\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}}{f(\alpha)}\right]=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{5-63}$$

由 $\ln\left[\dfrac{\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}}{f(\alpha)}\right]$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 将不同 $f(\alpha)$ 代入方程 (5-63) 后, 用最小二乘法拟合实验数据：T_i, α_i, $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)$ $(i=1,2,\cdots,m)$, 从直线斜率求 E, 截距求 A.

5.8 Friedman-Reich-Levi 法[157,158]

由方程 (5-61) 得 Friedman-Reich-Levi 方程：

$$\ln\left(\frac{\beta\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)=\ln\left[A\ f(\alpha)\right]-\frac{E}{RT} \tag{5-64}$$

由 $\ln\left(\dfrac{\beta\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)$ 对 $\dfrac{1}{T}$ 作图, 用最小二乘法拟合数据, 由斜率求 E, 截距求 A.

5.9 Piloyan-Ryabchihov-Novikova-Maycock 法[159]

由方程 (2-2)、(2-5) 和 (5-10) 知

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=AH_0f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-65}$$

方程 (5-65) 两边取对数, 得

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)=\ln\left[AH_0f(\alpha)\right]-\frac{E}{RT} \tag{5-66}$$

式 (5-66) 即为 Piloyan-Ryabchihov-Novikova-Maycock 法计算 E 值的数学模型.

5.10 Freeman-Carroll 法[160]

若 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 则由方程 (5-61) 知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \tag{5-67}$$

方程 (5-67) 两边取对数, 得

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT}+n\ln(1-\alpha) \tag{5-68}$$

方程 (5-68) 两边微分, 得

$$\mathrm{d}\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)=-\frac{E}{R}\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)+n[\mathrm{d}\ln(1-\alpha)] \tag{5-69}$$

方程 (5-69) 改成差减形式, 得

$$\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)=-\frac{E}{2.303R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)+n[\Delta\lg(1-\alpha)] \tag{5-70}$$

方程 (5-70) 两边除以 $\Delta\lg(1-\alpha)$, 得

$$\frac{\Delta\lg\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)}=-\frac{E}{4.575}\left[\frac{\Delta\left(\dfrac{1}{T}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)}\right]+n \tag{5-71}$$

式 (5-71) 即为 Freeman-Carroll 法求 E 和 n 的方程.

5.11 Anderson-Freeman 法[161]

若方程 (5-70) 中 $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)=$ 常数, 则得 Anderson-Freeman 方程:

$$\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)=\frac{-E}{2.303R}\left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]+n\left[\Delta\lg(1-\alpha)\right] \tag{5-72}$$

由 $\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)$ 对 $[\Delta\lg(1-\alpha)]$ 作图, 从直线斜率得 n, 截距得 E.

5.12 Vachuska-Voboril 法[162]

若 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 则由方程 (2-2)、(2-5) 知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-73}$$

因为 $\alpha=f(t)$, $T=f(t)$, 所以通过方程 (5-73) 两边对 t 求导, 可得

$$\frac{\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}}{\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}}=-\frac{n}{1-\alpha}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)+\frac{E}{RT^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right) \tag{5-74}$$

整理方程 (5-74), 得 Vachuska-Voboril 方程

$$\frac{\left(\mathrm{d}^2\alpha/\mathrm{d}t^2\right)T^2}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)} = -n\frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{1-\alpha}\frac{T^2}{\mathrm{d}T/\mathrm{d}t} + \frac{E}{R} \tag{5-75}$$

由 $\frac{\left(\mathrm{d}^2\alpha/\mathrm{d}t^2\right)T^2}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}$ 对 $\frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{1-\alpha}\frac{T^2}{\mathrm{d}T/\mathrm{d}t}$ 作图, 通过最小二乘法拟合实验数据, 从斜率求 n, 截距求 E.

在 $T = T_\mathrm{p}$ 时, 方程 (5-75) 左端等于零, 由此得

$$\frac{E}{n} = \frac{RT_\mathrm{p}^2}{(1-\alpha_\mathrm{p})}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_\mathrm{p} \tag{5-76}$$

由方程 (5-76) 求 E.

5.13 Starink 法[51]

Starink 分析了 Kissinger 方程 (5-5)

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\mathrm{k}R}{E_\mathrm{k}}\right) - \frac{E_\mathrm{k}}{RT_{\mathrm{p}i}} = C_\mathrm{K} - \frac{E_\mathrm{k}}{RT_{\mathrm{p}i}} \quad [i = 1, 2, \cdots, 4 \quad (\text{或 } 5 \text{ 或 } 6)]$$

Ozawa 方程 (4-18)

$$\ln\beta_i = \ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] - 5.3308 - 1.0516\frac{E}{RT} = C_\mathrm{O} - 1.0516\frac{E}{RT}$$

Boswell 方程 (5-77)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) = C_\mathrm{B} - \frac{E}{RT} \tag{5-77}$$

认为上述三式可用通式

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right) = C_\mathrm{S} - \frac{BE}{RT} \tag{5-78}$$

表示. 四式中 C 为常数, C 的下角 K、O、B、S 分别代表 Kissinger、Ozawa、Boswell 和 Starink.

对 Ozawa 方程：$s = 0, B = 1.0516$; 对 Boswell 方程: $s = 1, B = 1$; 对 Kissinger 方程: $s = 2, B = 1$. 他分析了温度积分的分部积分式

$$P_\mathrm{P}(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\sum_{n=0}^{200}\frac{(-1)^n(1+n)!}{u^{n+1}}$$

和 Doyle 近似式 (3-17)

$$\lg P_{\mathrm{D}}(u) = -2.315 - 0.4567u$$

后, 认为 $P(u)$ 可用式 (5-79) 表示

$$P_{\mathrm{S}}(u) = \frac{\mathrm{e}^{-Bu+D}}{u^s} \tag{5-79}$$

式中, B 和 s 为常数; D 为与 s 有关的常数.

为了分析不同 $P(u)$ 近似式的精度, Starink 用式 (3-7) 计算了 $P_{\mathrm{p}}(u)$ 值, 按方程 (5-79) 线性回归了 $[P_{\mathrm{S}}(u)u^s]$-u 直线关系, 从直线斜率求 B, 截距得 D, 作了如图 5-2 所示的不同 s 时的 $[P_{\mathrm{S}}(u)/P_{\mathrm{p}}(u)]$-$u$ 关系曲线, 证实在 $15 < u < 60$ 范围内, $s = 1.8$ 时, $P_{\mathrm{p}}(u)$ 近似值的精度最高; $s = 2$ 时, 次之; $s = 1$ 时, 再次之; $s = 0$ 时精度最差. 据此提出了求 E 的 Starink 方程

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_{\mathrm{S}} - \frac{BE}{RT} = C_{\mathrm{S}} - 1.0037\frac{E}{RT} \tag{5-80}$$

其中

$$\begin{aligned} B &= 1.0070 - 1.2 \times 10^{-5}E(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) \\ &= 1.0070 - 1.2 \times 10^{-5} \times (66 \times 4.184) = 1.0037 \end{aligned}$$

证实求 E 时, Starink 方程最佳、Kissinger 方程次之、Boswell 方程再次之、Ozawa 方程最差.

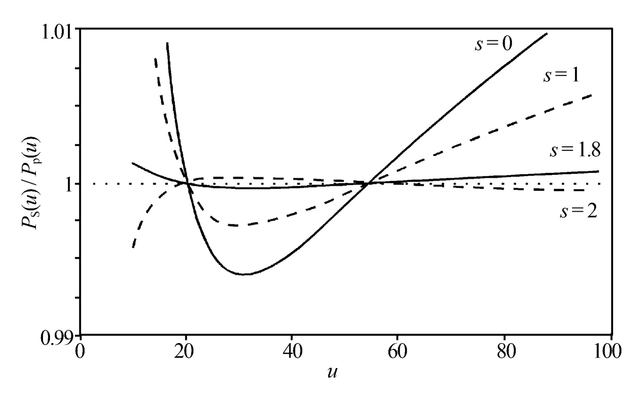


图 5-2 $[P_{\mathrm{S}}(u)/P_{\mathrm{p}}(u)]$-$u$ 关系

5.14 Rogers 法[163]

若试样分解服从 $f(\alpha) = (1-\alpha)$ 规律, 则由 DSC 曲线, 知试样分解速率

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H}{H_0\mathrm{d}t} = \frac{1}{H_0}hS = k(1-\alpha) \tag{5-81}$$

式中, H_0 为 DSC 曲线下的总面积 (mJ); h 为 DSC 曲线偏离基线的高度 (mm); S 为 DSC 仪的灵敏度 (mJ·s^{-1}·mm^{-1}).

式 (5-81) 两边取对数, 得

$$\ln h = \ln\left(\frac{kH_0}{S}\right) + \ln(1-\alpha) \tag{5-82}$$

将积分关系式

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{1-\alpha} = -\ln(1-\alpha) = kt \tag{5-83}$$

代入式 (5-82), 得

$$\ln h = c - kt \tag{5-84}$$

将等温 DSC 曲线数据: t_i, $h_i(i = 1, 2, \cdots, l)$ 代入式 (5-84), 由 ln$h$-t 直线关系得实验温度下的 k 值. 然后由关系式 $\ln k = \ln A - \dfrac{E}{RT}$, 求 E 和 A.

该法对熔融态有机物的均相一级分解反应尤为适用.

5.15 Rogers-Smith 法[164]

5.15.1 求 A

若质量为 m(mg) 的试样的分解速率 dm/dt (mg · s^{-1}) 遵循一级反应规律 (m 指数为 1) 分解, 则有

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = Am\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-85}$$

若单位质量反应热为 H(mJ·mg^{-1}), 则 DSC 曲线的放热速率 dH/dt (mJ · s^{-1}) 为

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = H\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = HAm\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-86}$$

式 (5-86) 两边对 t 微分, 得

$$\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}t^2} = HA\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} + HAm\frac{E}{RT^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-87}$$

$T = T_\mathrm{p}$ 时, d^2H/dt^2 = 0, 由此得

$$A = \frac{\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}E\exp\left(\dfrac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)}{RT_\mathrm{p}} = \frac{\beta E\exp\left(\dfrac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)}{RT_\mathrm{p}} \tag{5-88}$$

由式 (5-88) 可见, 仅需 E、T_p、β 就能计算 A.

5.15.2 求 $\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{n}$

该法设 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 由反应速率与放热速率的关系

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}m}{m\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}H}{mH_0\mathrm{d}t}=\frac{1}{mH_0}hS=A(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-89}$$

知

$$h=\frac{mH_0}{S}A(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=DA(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-90}$$

式中, $D=mH_0/S$; m 为试样质量 (g); H_0 为总反应热 ($\mathrm{J\cdot g^{-1}}$); h 为 DSC 曲线高度 (mm); S 为 DSC 仪灵敏度 ($\mathrm{J\cdot s^{-1}\cdot mm^{-1}}$).

式 (5-90) 两边对 t 求导, 得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}&=DA(1-\alpha)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}-DA\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\\&=h\left[\frac{\beta E}{RT^2}-\frac{nh}{D}\frac{1}{(1-\alpha)}\right]\end{aligned} \tag{5-91}$$

当 $T=T_\mathrm{p}$ 时, $\mathrm{d}h/\mathrm{d}t=0$, 由式 (5-91) 知求 E 方程

$$E=\frac{RT_\mathrm{p}^2mh_\mathrm{p}}{\beta D(1-\alpha_\mathrm{p})} \tag{5-92}$$

改写式 (5-91), 得

$$(1-\alpha)\left[\frac{\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}}{h^2}\right]=(1-\alpha)\frac{\beta E}{hRT^2}-\frac{n}{D} \tag{5-93}$$

通过 $(1-\alpha)\left[\frac{\mathrm{d}h/\mathrm{d}t}{h^2}\right]-\frac{(1-\alpha)}{hT^2}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距求 n.

我们称这种求 E、A、n 的方法为 Rogers-Smith 法.

5.16 Rogers-Morris 法[165]

若 DSC 曲线上 T_0 至 T_p 间的反应服从 $f(\alpha)$ 规律, 则由式 (5-81) 知

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1=\frac{1}{H_0}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1=\frac{h_2S}{H_0}=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \tag{5-94}$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2=\frac{1}{H_0}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2=\frac{h_2S}{H_0}=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \tag{5-95}$$

联立式 (5-94) 和式 (5-95), 得求 E 方程

$$E = \frac{4.58\lg(h_1/h_2)}{\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}} \tag{5-96}$$

式中, h_1 和 h_2 分别为 T_1 和 T_2 处的 DSC 曲线高度 (mm); T_1 和 T_2 分别为 T_0 至 T_p 间选取的两个温度值 (K).

我们称这种求 E 的方法为 Rogers-Morris 法.

5.17 Borham-Olson 法[166]

设

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = ak = \frac{b}{\varepsilon} \tag{5-97}$$

则有

$$k = \frac{b}{a}\frac{1}{\varepsilon} = c\frac{1}{\varepsilon} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5-98}$$

式中, a, b 为常数; ε 为 TA 曲线的延滞期.

整理式 (5-98), 并两边取对数, 得

$$\lg\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \lg\left(\frac{A}{c}\right) - \frac{E}{2.303RT} \tag{5-99}$$

据此, 由 $\lg\left(\dfrac{1}{\varepsilon}\right)$-$\dfrac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E.

由绝对反应速度理论, 知

$$k = \frac{K_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \tag{5-100}$$

式中, K_B 为 Boltzmann 常量 (1.3807×10^{-23} J·K^{-1}); h 为 Planck 常量 (6.626×10^{-34} J·s); $\Delta S^{\neq}$ 为活化熵 (J·mol^{-1}·K^{-1}); $\Delta H^{\neq}$ 为活化焓 (J·mol^{-1}); R 为摩尔气体常量 (8.314J·mol^{-1}·K^{-1}).

联立式 (5-98) 和式 (5-100), 并两边取对数, 得

$$\lg\left(\frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{1}{T}\right) = \lg\left(\frac{K_\mathrm{B}}{h}\frac{1}{c}\right) + \frac{\Delta S^{\neq}}{2.303R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{2.303RT} \tag{5-101}$$

据此, 由 $\lg\left(\dfrac{1}{\varepsilon}\cdot\dfrac{1}{T}\right)$-$\dfrac{1}{T}$ 关系, 从直线斜率求 $\Delta H^{\neq}$.

我们把由式 (5-99) 求 E、由式 (5-101) 求 $\Delta H^{\neq}$ 的方法称为 Borham-Olson 法.

5.18　Borchardt-Daniels 法[167]

由 DTA 热平衡方程

测量端
$$c_{\mathrm{p,s}}\mathrm{d}T_{\mathrm{s}} = \mathrm{d}H + K_{\mathrm{s}}(T_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{s}})\mathrm{d}t \tag{5-102}$$

参比端
$$c_{\mathrm{p,r}}\mathrm{d}T_r = K_{\mathrm{r}}(T_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{r}})\mathrm{d}t \tag{5-103}$$

式中, c_{p} 为比热容; K 为热交换系数; T 为温度; t 为时间; 下标 s、r、b 分别代表待测物、参比物、DTA 池.

假设

$$c_{\mathrm{p,s}} = c_{\mathrm{p,r}} = c_{\mathrm{p}}, \quad K_{\mathrm{s}} = K_{\mathrm{r}} = K, \quad \Delta T = T_{\mathrm{s}} - T_{\mathrm{r}}$$

知

$$c_{\mathrm{p}}(\mathrm{d}T_{\mathrm{s}} - \mathrm{d}T_{\mathrm{r}}) = \mathrm{d}H + K(T_{\mathrm{r}} - T_{\mathrm{s}})\mathrm{d}t \tag{5-104}$$

$$c_{\mathrm{p}}\mathrm{d}(\Delta T) = \mathrm{d}H - K\Delta T\mathrm{d}t \tag{5-105}$$

$$\mathrm{d}H = c_{\mathrm{p}}\mathrm{d}(\Delta T) + K\Delta T\mathrm{d}t \tag{5-106}$$

$$\int \mathrm{d}H = \Delta H = c_{\mathrm{p}}(\Delta T_{\infty} - \Delta T_0) + K\int_0^{\infty} \Delta T\mathrm{d}t \tag{5-107}$$

当 $t = 0$, $t = \infty$ 时, $\Delta T_{\infty} = \Delta T_0 = 0$, 于是有

$$\Delta H = K\int_0^{\infty} \Delta T\mathrm{d}T = KS_{\infty} \tag{5-108}$$

式中, S_{∞} 为 DTA 曲线下的总面积.

由关系式:

$$\mathrm{d}H_{\infty} \propto \mathrm{d}m$$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\Delta H} = -\frac{\mathrm{d}m}{m_0}$$

知

$$\mathrm{d}H = -\frac{KS}{m_0}\mathrm{d}m \tag{5-109}$$

式中, m 和 m_0 分别为 $t = t$, t=0 时的待测物的物质的量.

联立式 (5-106) 和式 (5-109), 得

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \frac{m_0}{KA}\left[c_{\mathrm{p}}\frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} + K\Delta T\right] \tag{5-110}$$

t 时未反应物的物质的量为

$$\begin{aligned} m &= m_0 - \int_0^t -\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = m_0 - \int_0^t \frac{m_0}{KA}\left[c_\mathrm{p}\frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} + K\Delta T\right]\mathrm{d}t \\ &= m_0 - \frac{m_0}{KA}\left[c_\mathrm{p}\int_0^t \frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t + K\int_0^t \Delta T\mathrm{d}t\right] \\ &= m_0 - \frac{m_0}{KA}(c_\mathrm{p}\Delta T + KS) \end{aligned} \tag{5-111}$$

式中, S 为 t 时内 DTA 曲线下的面积, 如图 5-3 所示.

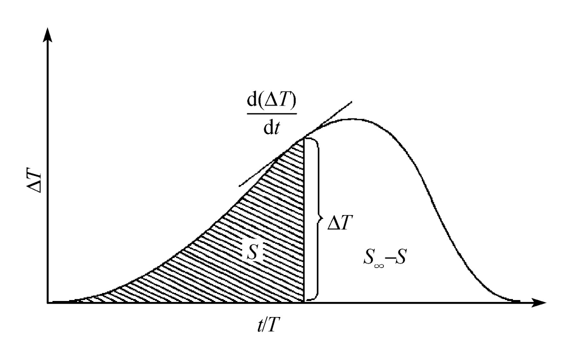


图 5-3 DTA 曲线示意图

对单组分液相反应,

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^n = \frac{-\left(\dfrac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)}{v}k\left(\frac{m}{v}\right)^n \tag{5-112}$$

式中, v 为反应物体积.

改写式 (5-112), 得

$$k = -v^{n-1}\frac{\mathrm{d}m/\mathrm{d}t}{m^n} \tag{5-113}$$

联立式 (5-110)、式 (5-111)、式 (5-113), 得

$$k = \left(\frac{KS_\infty v}{m_0}\right)^{n-1}\frac{c_\mathrm{p}\dfrac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} + K\Delta T}{[K(S_\infty - S) - c_\mathrm{p}(\Delta T)]^n} \tag{5-114}$$

$n = 1$ 时

$$k = \frac{c_\mathrm{p}\dfrac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} + K\Delta T}{K(S_\infty - S) - c_\mathrm{p}\Delta T} \tag{5-115}$$

由于 $c_\mathrm{p}\dfrac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} < K\Delta T$, $c_\mathrm{p}(\Delta T) < K(S_\infty - S)$, 因此有

$$k = \frac{\Delta T}{S_\infty - S} \tag{5-116}$$

对多组分液相反应体系

$$l\mathrm{L} + p\mathrm{P} + \cdots \longrightarrow \text{产物}$$

反应速率

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t} = (l - Z)^l \left(p - \frac{p}{l}Z\right)^p \tag{5-117}$$

式中, Z 为 t 时已反应 L 的物质的量.

同理可知

$$k = \frac{\left(\dfrac{KS_\infty v}{L_0}\right)^{l+p-1}\left[c_\mathrm{p}\dfrac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t} + K\Delta T\right]}{[K(S_\infty - S) - c_\mathrm{p}\Delta T]^l\left[K\left(\dfrac{P_0}{L_0}S_\infty - \dfrac{p}{l}S\right) - c_\mathrm{p}\Delta T\right]^p\cdots} \tag{5-118}$$

式中, L_0 和 P_0 分别为反应物 L 和 P 的初始物质的量, $\dfrac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}t}$、$\Delta T$ 和 S 分别为 ΔT-t 曲线的斜率、高度和面积.

若已知反应组数：n 或 l、P, 热物性数据：K、c_p, 反应物体积 v, 则由式 (5-118) 和式 (5-116) 可知, 不同 T(或 t) 时的 k, 进而通过关系式 $\ln k = \ln A - \dfrac{E}{RT}$, 由 $\ln k - \dfrac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距求 A.

对于 DSC, 则有

$$\frac{\mathrm{d}m}{m_0\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}H}{S_\infty \mathrm{d}t} \tag{5-119}$$

$$m = m_0 - \frac{m_0 S}{S_\infty} \tag{5-120}$$

$$k = \frac{\left(\dfrac{KS_\infty v}{m_0}\right)^{n-1}\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}}{(S_\infty - S)^n} \xlongequal{n=1} \frac{\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}}{S_\infty - S} \tag{5-121}$$

将 T 时的 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$、S 以及 m_0, S_∞, v, n 值代入式 (5-121), 求 k. 同理, 通过关系式 $\ln k = \ln A - \dfrac{E}{RT}$, 求 E 和 A.

5.19　通用 Kissinger 法[47,168]

5.19.1　Kissinger 方程通式

Fatemi-Whitehead-Price-Dollimore[168] 进行了如下类似推导：

由第 I 类动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

出发, 当 $T=T_\mathrm{p}$ 时, 有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{T_\mathrm{p}}=\frac{A}{\beta}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)\frac{Ef(\alpha_\mathrm{p})}{RT_\mathrm{p}^2}+\left[\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}T}\right]_{T_\mathrm{p}}\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)\right]=0 \tag{5-122}$$

将

$$\left[\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}T}\right]_{T_\mathrm{p}}=\left[\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\right]_{\alpha_\mathrm{p}}\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right]_{T_\mathrm{p}}=\left[\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\right]_{\alpha_\mathrm{p}}\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)f(\alpha_\mathrm{p}) \tag{5-123}$$

代入式 (5-122), 整理, 取对数, 得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\mathrm{p}^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{E}\right)+\ln\left[\frac{-\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\right]_{\alpha_\mathrm{p}}-\frac{E}{RT_\mathrm{p}} \tag{5-124}$$

我们称式 (5-124) 为通用 Kissinger 方程的通式.

作 $\ln\left(\frac{\beta}{T_\mathrm{p}^2}\right)-\frac{1}{T_\mathrm{p}}$ 关系图, 由直线斜率求 E, 若知 $f(\alpha)$ 形式, 则由截距 $\left\{\ln\left(\frac{AR}{E}+\ln\left[\frac{-\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\right]_{\alpha_\mathrm{p}}\right)\right\}$ 得 A.

5.19.2 $n(1-\alpha)_\mathrm{p}^{n-1}\approx 1$ 的证明

由 Coats-Redfern 方程 (4-4), 知

$n\neq 1$ 时,

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1\right]=\frac{ART^2}{E\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(1-\frac{2RT}{E}\right) \tag{5-125}$$

$n=0$ 时, 由式 (5-125) 知

$$\alpha=\frac{ART^2}{E\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(1-\frac{2RT}{E}\right) \tag{5-126}$$

n=1 时, 由式 (4-3)、式 (4-5) 知

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)=\frac{ART^2}{E\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(1-\frac{2RT}{E}\right) \tag{5-127}$$

$T=T_\mathrm{p}$ 时, 由式 (5-125), 知

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}-1\right]=\frac{ART_\mathrm{p}^2}{E\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)\left(1-\frac{2RT_\mathrm{p}}{E}\right) \tag{5-128}$$

式 (5-128) 和式 (5-3) 联立, 得

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}-1\right]=\frac{1}{n}\frac{1}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}\left(1-\frac{2RT_\mathrm{p}}{E}\right) \tag{5-129}$$

简化后, 得

$$n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}=1+(n-1)\frac{2RT_{\mathrm{p}}}{E} \tag{5-130}$$

当 $(n-1)\dfrac{2RT_{\mathrm{p}}}{E}\ll 1$ 时, 得

$$n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}\approx 1 \tag{5-131}$$

因此, Kissinger 认为, $n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}$ 的乘积与 β 无关, 其值近似等于 1, 从方程 (5-3) 可知方程 (5-4) 和 (5-5).

5.19.3　n 与 S 的关系

由 n 值影响 DTA 曲线形状的示意图 5-4 可知, 随 n 值减小, DTA 曲线的对称性变差. 为了描述这一特性, Kissinger 提出了图 5-5 和式 (5-132) 定义的形状因子 (S) 的概念.

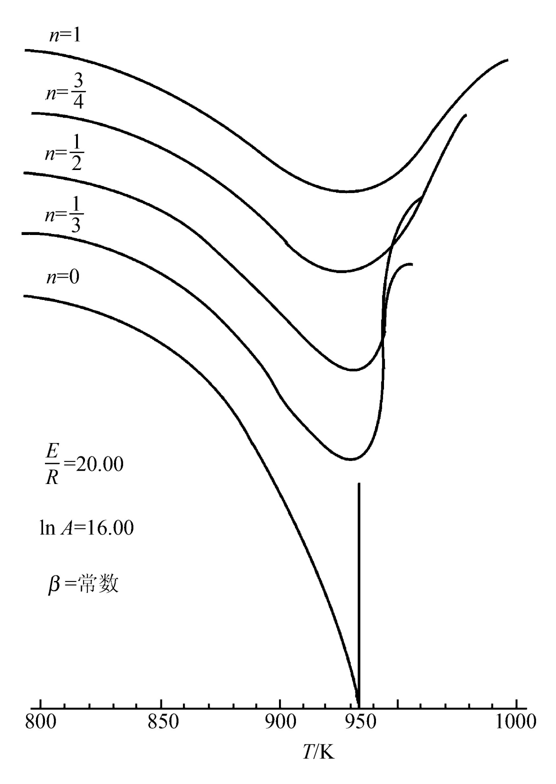


图 5-4　n 值对 DTA 曲线的影响

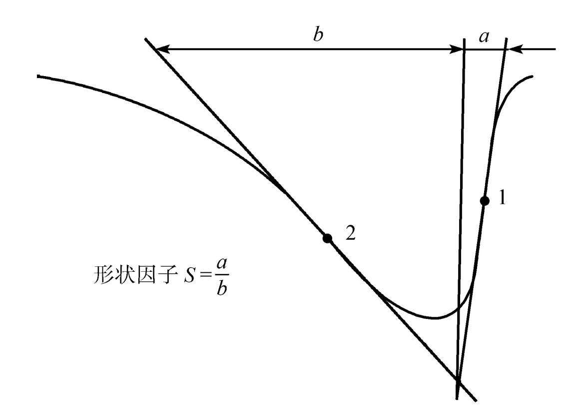


图 5-5 定义形状因子的 DTA 曲线示意图

$$S=\left|\frac{\left(\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}\right)_1}{\left(\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}\right)_2}\right| \tag{5-132}$$

为了阐明 n 与 S 的关系, Kissinger 由拐点条件式

$$\frac{\mathrm{d}^3\alpha}{\mathrm{d}t^3}=0 \tag{5-133}$$

和式 (5-1), 得

$$\frac{\mathrm{d}^3\alpha}{\mathrm{d}t^3}=\left[\left(2-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{n}{1-\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)^2-\frac{3n}{1-\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{E\beta}{RT^2}+\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\left(\frac{E\beta}{RT^2}\right)^2\right]\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=0 \tag{5-134}$$

据此解得

$$\frac{n}{(1-\alpha)_i}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i=\frac{E\beta}{RT_i^2}\left(\frac{3\pm a}{b}\right) \tag{5-135}$$

其中

$$a=\sqrt{9-4\left(2-\frac{1}{n}\right)\left(1-\frac{2RT}{E}\right)} \tag{5-136}$$

$$b=2\left(2-\frac{1}{n}\right) \tag{5-137}$$

联立式 (5-125)、式 (5-135) 和式 (5-1), 得

$$(1-\alpha)_i=\left[1-\left(\frac{n-1}{n}\right)\left(\frac{3\pm a}{b}\right)\left(1-\frac{2RT_i}{E}\right)\right]^{\frac{1}{n}} \tag{5-138}$$

因 $\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\approx 1$, 故可视 $(1-\alpha)$ 仅与 n 有关.

由方程 (5-2) 和 (5-132), 知

$$S=\left|\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1\left[\dfrac{E\beta}{RT_1^2}-\dfrac{n}{(1-\alpha)_i}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1\right]}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2\left[\dfrac{E\beta}{RT_2^2}-\dfrac{n}{(1-\alpha)_i}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2\right]}\right| \tag{5-139}$$

式 (5-135) 代入式 (5-139), 得

$$S=\frac{(3-a)[b-(3-a)](1-\alpha)_1}{(3+a)[b-(3+a)](1-\alpha)_2}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 \tag{5-140}$$

由于大量实验数据：A、E、n、β 值代入式 (5-135) 后, 证实 $\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right)=1.08$, 因此可视 S 仅与 n 有关. 据此通过式 (5-140) 由 n 值可得 S 值.

图 5-6 示出了 S-n 的关系. 图 5-6 中实验值由图 5-5 的 S 定义和图 5-4 中列出的曲线得到, 计算值由式 (5-140) 算得. 图 5-6 中 $S-n^2$ 直线关系源自 S-n 关系, 据此直线得

$$S=0.63n^2 \tag{5-141}$$

或

$$n=1.26S^{\frac{1}{2}} \tag{5-142}$$

对符合 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 规律的 DTA、DSC 和 DTG 曲线, 由 $S=\dfrac{a}{b}$, 得 S, 再由 S, 通过式 (5-141) 或式 (5-142) 求得 n 值.

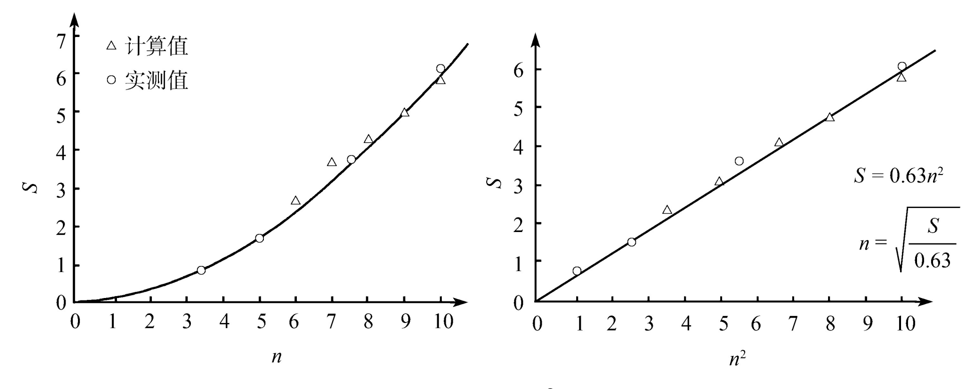


图 5-6　S-n 和 S-n^2 的关系

5.20　Viswanath-Gupta 法[59]

Viswanath-Gupta 法因假设 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, 将原始数据：$\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i, \alpha_i, T_i(i = 1, 2, \cdots, x)$, 代入以对数形式表示的热分析第 I 类动力学方程

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right) = n\ln(1-\alpha) - \frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) \tag{5-143}$$

建立 “超定方程组”

$$\sum_{i=1}^{x}\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i = n\sum_{i=1}^{x}\ln(1-\alpha_i) - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\sum_{i=1}^{x}\left(\frac{1}{T_i}\right) + \ln\left(\frac{A}{\beta}\right)x \tag{5-144}$$

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{x}\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i \ln(1-\alpha_i) = {} & n\sum_{i=1}^{x}[\ln(1-\alpha_i)]^2 - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\sum_{i=1}^{x}\left(\frac{1}{T_i}\right)\ln(1-\alpha_i) \\ & + \ln\left(\frac{A}{\beta}\right)\sum_{i=1}^{x}\ln(1-\alpha_i)\end{aligned} \tag{5-145}$$

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{x}\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i \left(\frac{1}{T_i}\right) = {} & n\sum_{i=1}^{x}\ln(1-\alpha_i)\left(\frac{1}{T_i}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\sum_{i=1}^{x}\left(\frac{1}{T_i}\right)^2 \\ & + \ln\left(\frac{A}{\beta}\right)\sum_{i=1}^{x}\left(\frac{1}{T_i}\right)\end{aligned} \tag{5-146}$$

用矩程法得三个未知量：n、E 和 A, 而称 “超定系统法”.

该法将解超定方程组得到的 n 值及原始数据：$\alpha_i, T_i, \left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$ 代入式 (5-143) 的另一种表达式

$$\ln\left[\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\bigg/(1-\alpha)^n\right] = -\frac{E}{RT} + \ln\frac{A}{\beta} \tag{5-147}$$

由 $\ln\left[\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\bigg/(1-\alpha)^n\right]$-$\dfrac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距得 A.

习　题

[5-1]　Starink 法求活化能 E 比 Ozawa 法、Kissinger 法和 Boswell 法求 E 精度高的前提条件是什么?

[5-2]　依据表列数据, 将计算 E 值填入下表空白处：

序号	α	T/K				E/(kJ·mol^{-1})
		2.5K·min^{-1}	5K·min^{-1}	7.5K·min^{-1}	10K·min^{-1}	
1	0.10	576.60	587.85	596.24	599.10	
2	0.15	583.63	594.89	603.27	606.14	
3	0.20	589.26	600.51	608.89	611.76	
4	0.30	596.29	607.54	615.92	618.79	
5	0.35	599.10	610.36	618.74	621.61	
6	0.40	600.51	613.37	621.55	624.42	
7	0.50	604.73	617.39	625.77	628.64	
8	0.55	607.54	618.79	627.17	631.45	
9	0.60	608.95	621.61	629.99	632.86	
10	0.70	611.76	624.42	632.80	635.67	
11	0.80	613.17	625.83	634.20	638.48	
12	0.85	614.57	627.23	635.61	639.89	
13	0.90	617.39	631.45	638.42	642.70	

[5-3]　根据 Nd[($C_5H_{10}NS_2$)$_3$($C_{12}H_8N_2$) 的 TG-DTG 数据：

5℃·min^{-1}			10℃·min^{-1}			15℃·min^{-1}			20℃·min^{-1}		
T/℃	α	(dα/dT)/℃$^{-1}$	T/℃	α	(dα/dT)/℃$^{-1}$	T/℃	α	(dα/dT)/℃$^{-1}$	T/℃	α	(dα/dT)/℃$^{-1}$
272	0.2259	0.6310	294	0.3675	1.0650	294	0.2580	1.4012	299	0.2822	0.7345
273	0.2381	0.6461	295	0.3834	1.0880	295	0.2682	1.4010	300	0.2931	0.7503
274	0.2486	0.6618	296	0.3994	1.1100	296	0.2783	1.4008	301	0.3043	0.7657
275	0.2552	0.6769	297	0.4164	1.1300	297	0.2886	1.4006	302	0.3156	0.7777
276	0.2614	0.6907	298	0.4323	1.1480	298	0.2995	1.4004	303	0.3273	0.7904
277	0.2698	0.7052	299	0.4484	1.1650	299	0.3106	1.4002	304	0.3389	0.8046
278	0.2830	0.7183	300	0.4652	1.1800	300	0.3216	1.4001	305	0.3505	0.8183
279	0.3011	0.7282	301	0.4831	1.1920	301	0.3326	1.3999	306	0.3625	0.8316
280	0.3183	0.7398	302	0.5014	1.2010	302	0.3442	1.3997	307	0.3747	0.8443
281	0.3312	0.7521	303	0.5195	1.2080	303	0.3560	1.3996	308	0.3872	0.8571
282	0.3446	0.7647	304	0.5382	1.2130	304	0.3680	1.3995	309	0.3993	0.8706
283	0.3561	0.7759	305	0.5569	1.2150	305	0.3800	1.3993	310	0.4116	0.8813
284	0.3675	0.7845	306	0.5764	1.2140	306	0.3916	1.3992	311	0.4242	0.8914
285	0.3790	0.7933	307	0.5955	1.2120	307	0.4036	1.3991	312	0.4370	0.9009
286	0.3903	0.8012	308	0.6145	1.2100	308	0.4160	1.3990	313	0.4504	0.9094
287	0.4014	0.8064	309	0.6333	1.2040	309	0.4283	1.3989	314	0.4635	0.9171
288	0.4130	0.8096	310	0.6517	1.1960	310	0.4404	1.3989	315	0.4767	0.9240
289	0.4243	0.8124	311	0.6698	1.1850	311	0.4525	1.3988	316	0.4904	0.9300
290	0.4353	0.8147	312	0.6880	1.1710	312	0.4649	1.3988	317	0.5041	0.9351
291	0.4471	0.8162	313	0.7051	1.1560	313	0.4776	1.3987	318	0.5178	0.9393
292	0.4594	0.8165	314	0.7218	1.1380	314	0.4903	1.3987	319	0.5316	0.9426
293	0.4712	0.8166	315	0.7382	1.1180	315	0.5033	1.3987	320	0.5454	0.9450
294	0.4841	0.8162	316	0.7542	1.0950	316	0.5160	1.3987	321	0.5596	0.9462

续表

5℃·min^{-1}			10℃·min^{-1}			15℃·min^{-1}			20℃·min^{-1}		
T/℃	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)$/℃$^{-1}$	T/℃	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)$/℃$^{-1}$	T/℃	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)$/℃$^{-1}$	T/℃	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)$/℃$^{-1}$
295	0.4973	0.8145	317	0.7698	1.0700	317	0.5288	1.3987	322	0.5737	0.9462
296	0.5102	0.8120	318	0.7850	1.0440	318	0.5417	1.3988	323	0.5877	0.9450
297	0.5223	0.8087	319	0.8000	1.0160	319	0.5544	1.3988	324	0.6872	0.8571
298	0.5345	0.8056	320	0.8148	0.9851	320	0.5659	1.3988	325	0.6993	0.8706
299	0.5461	0.8021	321	0.8294	0.9530	321	0.5799	1.3989	326	0.7116	0.8813
300	0.5574	0.7987	322	0.8436	0.9189	322	0.5927	1.3989	327	0.7242	0.8914
301	0.5685	0.7939	323	0.8572	0.8793	323	0.6053	1.3990	328	0.7370	0.9009
T_0=187℃			T_0=190℃			T_0=191℃			T_0=193℃		
T_p=290.55℃			T_p=305.01℃			T_p=315.43℃			T_p=321.49℃		

评价下表列出的逻辑选择结果是否正确、可信.

方法	β/(K·min^{-1})	E/(kJ·mol^{-1})	$\lg(A_k/\mathrm{s}^{-1})$	r	Q
一般积分	5	115.27	7.7350	0.9927	0.0652
	10	114.36	7.8085	0.9917	0.0624
	15	114.11	7.7167	0.9972	0.0210
	20	114.97	7.8808	0.9978	0.0164
普适积分	5	119.92	6.7386	0.9933	0.0065
	10	119.20	6.8305	0.9924	0.0621
	15	118.94	6.7396	0.9974	0.0209
	20	119.84	6.9040	0.9979	0.0162
MacCallum-Tanner	5	116.80	7.8324	0.9938	0.0122
	10	116.26	7.9389	0.993	0.0117
	15	116.00	7.8470	0.9976	0.0039
	20	116.95	8.0198	0.9981	0.0030
Šatava-Šesták	5	118.46	8.0819	0.9938	0.0122
	10	117.95	8.1924	0.9930	0.0116
	15	117.15	8.1025	0.9976	0.0039
	20	118.60	8.2673	0.9981	0.0030
Agrawal	5	115.27	7.7314	0.9927	0.0652
	10	114.36	7.8078	0.9917	0.0624
	15	114.11	7.7152	0.9972	0.0210
	20	114.97	7.8908	0.9978	0.0164
Starink		114.01		0.9993	0.0014
平均值		116.67	7.6891		
Kissinger		113.87	8.1110	0.9993	0.0014
Flynn-Wall-Ozawa		117.44		0.9994	0.0002

[5-4]　根据 1-(2,4-二硝基) 偶氮-1-硝基环已烷放热分解反应的 DSC 数据：

$\beta/(\mathrm{K \cdot min^{-1}})$	$T_{\mathrm{e}}/^{\circ}\mathrm{C}$	$E_{\mathrm{o}}/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	r_{o}	$T_{\mathrm{p}}/℃$	$E_{\mathrm{k}}/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\lg(A_{\mathrm{k}}/\mathrm{s^{-1}})$
2.5	156.05			168.30		
5.0	164.17			177.14		
10.0	173.81			187.14		
15.0	179.48			193.10		
r_{k}	$E_{\mathrm{o}}/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	r_{o}	$T_{\mathrm{e0}}/℃$	$T_{\mathrm{be0}}/℃$	$T_{\mathrm{p0}}/℃$	$T_{\mathrm{bp0}}/℃$
		平均值: $E=$	$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$			

将计算值：E_{o}、r_{o}、E_{k}、$\lg\left(A_{\mathrm{k}}/\mathrm{s^{-1}}\right)$、$r_{\mathrm{k}}$、$E_{\mathrm{o}}$、$r_{\mathrm{o}}$、$T_{\mathrm{e0}}$、$T_{\mathrm{be0}}$、$T_{\mathrm{p0}}$、$T_{\mathrm{bp0}}$ 和 E 填于表中相应空白处.

[5-5]　已知速率 $2\mathrm{K \cdot min^{-1}}$ 时 3, 4-二硝基呋咱氧化呋咱 (DNTF) 的拐点温度 $T_i = 519.15\mathrm{K}$ 处的转化率 α_i=0.07, 峰顶温度 T_{p}=529.15K 处的转化率 α_{p}=0.68, 试用特征点法确定 DNTF 热分解反应的最概然机理函数和动力学参数.

[5-6]　根据多重扫描速率法测得 4-羟基-3,5-二硝基吡啶氧化物铜盐 (4HDNPOCu) 第一、第二放热反应过程的 DSC 数据：

	$\beta/$ (℃$\cdot\mathrm{min^{-1}}$)	$T_{\mathrm{e}}/$ ℃	$E_{\mathrm{o}}/$ $(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	r_{o}	$T_{\mathrm{p}}/$ ℃	$E_{\mathrm{k}}/$ $(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\lg(A_{\mathrm{k}}/$ $\mathrm{s^{-1}})$	r_{k}	$E_{\mathrm{o}}/$ $(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	r_{o}
第一放热过程	2.0	227.17			234.05					
	5.0	235.07			245.33					
	10.0	240.76			252.20					
	20.0	251.70			261.84					
	平均值: $E_{\mathrm{o}}=$	$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$								
第二放热过程	2.0	282.51			306.33					
	5.0	288.67			317.79					
	10.0	300.81			328.14					
	20.0	307.07			337.58					
	平均值: $E_{\mathrm{o}}=$	$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$								

请在空白处填上计算值.

[5-7]　用下列方程计算动力学参数 E、A, 必须满足什么条件?

(a) Coats-Redfern 方程 (4-4) 和 (4-5);

(b) Zavkovic 方程 (4-56);

(c) Kissinger 方程 (5-5);

(d) Freeman-Carroll 方程 (5-71).

[5-8]　用 Newkirk 方程进行 E 的计算, 需满足什么条件?

[5-9]　用 Starink 法求活化能 E 时, 必须满足什么条件才能使计算结果最佳?

[5-10]　已知热分析曲线符合反应速率方程：

$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n$, 峰顶 p 点时：$T$=$T_{\mathrm{p}}$, 相应反应深度 $\alpha = \alpha_{\mathrm{p}}$, 若 $n\left(1-\alpha_{\mathrm{p}}\right)^{n-1} = 1$, $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \beta$, 则方程 $\dfrac{E\beta}{RT_{\mathrm{p}}^2} = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)$ 成立, 试证明之.

[5-11]　硝基胍在线性加热作用下发生分解反应，已知不同升温速率 (β) 时 DSC 的曲线峰顶温度 (T_p) 数据：

$\beta/(^\circ\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	T_p/℃
2.13	231
5.08	239
10.5	243
21.4	253

及 $\beta=5.0777^\circ\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ 时不同温度 (T_i) 对应的反应深度 (α_i) 和反应速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$ 数据：

$T_0=440.2\mathrm{K};\beta=5.0777\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$										
T/K	457.8	460.8	466.4	470.5	476.8	481.6	486.0	489.2	493.0	496.0
α	0.022	0.032	0.050	0.064	0.087	0.106	0.108	0.144	0.168	0.199
$\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\Big/\mathrm{K}^{-1}$	0.003	0.003	0.0033	0.0035	0.0039	0.0044	0.0052	0.0058	0.0071	0.0093
T/K	499.0	501.8	503.9	505.6	507.8	509.0	510.0	510.8	511.2	
α	0.223	0.250	0.277	0.303	0.339	0.376	0.400	0.418	0.450	
$\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\Big/\mathrm{K}^{-1}$	0.011	0.011	0.014	0.015	0.021	0.028	0.035	0.047	0.061	

(1) 试用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 E_k、A_k、E_o、r_o；

(2) 用微分方程法得出在一定程度上可信的机理函数 $f(\alpha)$ 及相应的动力学参数 E 和 A.

[5-12]　$NH_4NTO\cdot H_2O$(Ⅰ)、$KNTO\cdot H_2O$(Ⅱ)、$Cu(NTO)_2\cdot H_2O$(Ⅲ) 在线性加热作用下发生脱水反应，已知不同升温速率 (β) 时 DSC 曲线的峰顶温度 (T_p) 数据及 $5\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ 时 DSC 曲线的特征点数据：

化合物	Ozawa 法和 Kissinger 法数据		特征点数据					
	$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_p/℃	$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0/℃	T_i/℃	T_p/℃	α_i	α_p
Ⅰ	5	126.0	5	104.8	120.5	126.0	0.31	0.66
	10	130.6						
	15	133.7						
	20	135.8						
Ⅱ	5	151.6	5	128.0	145.5	151.6	0.25	0.55
	10	157.4						
	15	160.3						
	20	164.9						
Ⅲ	5	125.8	5	82.5	118.7	125.8	0.34	0.66
	10	138.4						
	15	140.3						
	20	142.2						

(1) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 E_{k}、A_{k}、E_{o}、r_{o};

(2) 用特征点分析法计算 E、A, 并逻辑选择在一定程度上可信的机理函数 $G(\alpha)$.

[5-13] 燃烧催化剂 $\mathrm{Cu(NTO)_2 \cdot 4H_2O}$ 在线性加热作用下发生脱水分解反应, 已知 $5.1\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ 时 DSC 曲线左拐点温度 $T_i = 397.6\mathrm{K}$, 对应 $\alpha_i = 0.50$, $T_{\mathrm{p}} = 402.4\mathrm{K}$, $\alpha_{\mathrm{p}} = 0.75$ 及不同 β 对应的峰顶温度 (T_{p}) 数据：

$\beta/(^\circ\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	$T_{\mathrm{p}}/\mathrm{K}$
2.1	390.2
5.1	402.7
10.4	410.2
21.0	414.4

及 $5.1\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ 时不同温度 (T_j) 对应的反应深度 (α_j) 和放热反应速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_j$ 数据：

数据点 j	T_j/K	α_j	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_j/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$
1	382.7	0.0676	1.255
2	385.2	0.0915	1.757
3	387.6	0.1392	2.510
4	389.9	0.1968	3.213
5	392.4	0.2883	4.033
6	395.2	0.3852	4.770
7	397.6	0.5030	5.255
8	400.2	0.6243	5.690
9	402.4	0.7515	5.891
$\beta = 5.1\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ T_0=368.2K H_0=1262mJ			

(1) 试用积分法：FWO 法、Phadnis 法、Agrawal 法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法、普适积分法和微分法：Kissinger 法、A-B-S-W 法、特征点分析法, 逻辑选择出在一定程度上可信的机理函数 $f(\alpha)$ 和相应的动力学参数 (E 和 A).

(2) 提出描述脱水反应的非等温动力学方程.

[5-14] 试从第二类动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\left[1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha),$$

导出 $\dfrac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}$ 和 $\dfrac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}$ 的表达式.

[5-15] 试由 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)f(\alpha)$, $T = T_0 + \beta t$, 导出 $\dfrac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}$ 和 $\dfrac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}$ 的表达式.

[5-16]　试由 $T = T_0 + \beta t$ 和非定温动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A_0}{\beta} T^B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n$$

证明：(1) $B = \dfrac{1}{2}$, $n = \dfrac{\left[\beta\left(\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}\right)\Big/\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right) - \dfrac{E}{RT^2} - \dfrac{1}{2}T^{-1}\right](1-\alpha)}{\left(-\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}$

(2) $T = T_\mathrm{p}$, $\alpha = \alpha_\mathrm{p}$,

$$\ln\beta = \ln n + (n-1)\ln(1-\alpha) + \ln A_0 + (B+1)\ln T_\mathrm{p} - \frac{E}{RT_\mathrm{p}} - \ln\left(B + \frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)$$

(3) $n = 1$, $B = \dfrac{1}{2}$, $T = T_\mathrm{p}$, $\ln\beta = \ln A_0 + \dfrac{3}{2}\ln T_\mathrm{p} - \ln\left(\dfrac{E}{RT_\mathrm{p}} + \dfrac{1}{2}\right) - \dfrac{E}{RT_\mathrm{p}}$

(4) 如何由 $\ln\beta = \ln A_0 + \dfrac{3}{2}\ln T_\mathrm{p} - \ln\left(\dfrac{E}{RT_\mathrm{p}} + \dfrac{1}{2}\right) - \dfrac{E}{RT_\mathrm{p}}$ 求 E 和 A_0.

[5-17]　试由非等温动力学方程 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \dfrac{A}{\beta} T^B \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right) f(\alpha)$, 导出 $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}$ 的表达式.

[5-18]　试由非等温动力学方程 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \dfrac{A}{\beta} \mathrm{e}^{CT} \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right) f(\alpha)$, 导出 $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}$ 的表达式.

[5-19]　试由非等温动力学方程 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \dfrac{A}{\beta} T^B \mathrm{e}^{CT} \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right) f(\alpha)$, 导出 $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}$ 的表达式.

第 6 章　最概然机理函数的推断

在非等温动力学分析中, 在相同实验条件下, 不同研究者求得的同一物质的动力学参数出入颇大, 其原因之一, 就是选择的 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$ 的形式与实际发生的动力学过程有差异. 因此, 逻辑选择较合理的 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$ 形式就显得十分重要. 下面介绍几种常用的最概然机理函数的推断法.

6.1　Šatava 法[169]

由方程 (3-5) 和 (3-17) 知

$$\lg[G(\alpha)] - \lg[P(u)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) \tag{6-1}$$

$$\lg[P(u)] = -2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} = a + \frac{b}{T} \tag{6-2}$$

式中, a 和 b 为常数.

不难看出, 方程 (6-1) 的右端与温度无关, 在一定 β 下有一确定值, 而左端 $\lg[P(u)]$ 是 $1/T$ 的线性函数. 因此, $\lg[G(\alpha)]$ 也必然是 $1/T$ 的线性函数, 而且它们的斜率相等, 否则方程 (6-1) 的右端与温度有关, 方程 (6-2) 不成立. 由此推知：对于正确的 $G(\alpha), \lg[P(u)]$ 对 $1/T$ 必然是一直线. 如果只有一个 $G(\alpha)$ 满足线性关系, 则这一 $G(\alpha)$ 就是所选的最概然机理函数. 如果有几个 $G(\alpha)$ 都满足线性关系, 则选择满足 $E \approx E_{\text{Ozawa}}$ 条件的 $G(\alpha)$ 为最概然机理函数.

6.2　Bagchi 法[170]

Bagchi 法是将原始数据和表 5-1 中所列的 $f(\alpha)$ 和表 4-1 中所列的 $G(\alpha)$ 分别代入普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8), 求出一系列 E 和 A 值. 如果选择的 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 合理, 则这两个方程求得的 E 和 A 值理应相近, 从而推断出该反应的最概然机理函数.

6.3　双 外 推 法[171~173]

双外推法是我国学者潘云祥教授于 1998 年提出的[173]. 他认为, 固体样品在一定加热速率的热场中的受热过程是非等温过程, 样品自身的热传导造成了样品本身

及样品与热场之间始终处于一种非热平衡状态, 在此基础上得到的反应机理及动力学参数显然与其真实情况有一定的偏离. 这种与热平衡态的偏离程度和加热速率密切相关. 加热速率越大, 偏离就越大; 加热速率越小, 偏离就越小, 因而有理由相信, 将加热速率外推为零, 就可获得理论上的样品处于热平衡态下的有关参数, 它将反映出过程的真实情况. 另外, 一个样品在不同转化率时, 其表观活化能等动力学参数往往发生变化, 而且呈现规律性的变化. 如果获得转化率为零时的有关动力学参数, 则可认为它是体系处于原始状态时的参数. 据此, 提出用双外推法, 即将加热速率和转化率双双外推为零求样品在热平衡态下的 $E_{\beta\to0}$ 及原始状态下的 $E_{\alpha\to0}$ 值, 两者相结合确定一个固相反应的最概然机理函数.

根据 Coats-Redfern 积分式:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)-\frac{E}{RT} \tag{6-3}$$

固定加热速率 β, 由 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的直线关系, 算出反应的表观活化能 E 及指前因子 A. 如果 $G(\alpha)$ 函数式越能代表过程的真实情况, 则该直线关系就越佳. 在一个加热速率下从众多的 $G(\alpha)$ 函数式中选择出 (通常不止是一个) 线性关系极佳且动力学参数又符合热分解反应一般规律[70] 的 $G(\alpha)$ 式, 由此算出相应的动力学参数, 改变加热速率, 根据方程 (6-4) 和 (6-5) 将加热速率外推为零, 可进一步筛选 $G(\alpha)$ 式, 获得与选定 $G(\alpha)$ 式相应的极限动力学参数 $E_{\beta\to0}$ 和 $A_{\beta\to0}$.

$$E=a_1+b_1\beta+c_1\beta^2+d_1\beta^3,\qquad E_{\beta\to0}=a_1 \tag{6-4}$$

$$\ln A=a_2+b_2\beta+c_2\beta+d_2\beta^3,\qquad \ln A_{\beta\to0}=a_2 \tag{6-5}$$

根据 Ozawa 公式:

$$\lg\beta=\lg\left[\frac{AE}{R\cdot G(\alpha)}\right]-2.315-\frac{0.4567E}{RT} \tag{6-6}$$

固定转化率 α, 则 $G(\alpha)$ 一定, 由 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的直线关系, 求出对应于一定 α 时的表观活化能 E 值. 按方程 (6-7) 将 α 外推为零, 得到无任何副反应干扰、体系处于原始状态下的 $E_{\alpha\to0}$ 值.

$$E=a_3+b_3\alpha+c_3\alpha^2+d_3\alpha^3,\qquad E_{\alpha\to0}=\alpha_3 \tag{6-7}$$

将选定的几个 $G(\alpha)$ 式的 $E_{\beta\to0}$ 值与 $E_{\alpha\to0}$ 值相比较, 相同或相近者, 则表明与其相应的 $G(\alpha)$ 式即可认定是过程最概然机理函数.

6.4 张同来 – 胡荣祖 – 杨正权 – 李福平法[70,152]

张同来 – 胡荣祖 – 杨正权 – 李福平法定义非等温 DSC 曲线的两个峰形指数：

$$H_w = \frac{H_{\max}}{W_{\mathrm{hp}}} \tag{6-8}$$

$$\tau_m = \frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_{\max}}{(T_{\mathrm{p}} - T_0)\cdot M} \tag{6-9}$$

式中, $H_{\max}$ 为 DSC 曲线上热效应峰顶处的高度 (mm)；W_{hp} 为相应于 $\frac{1}{2}H_{\max}$ 处的峰宽 (mm)；$\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_{\max}$ 为 DSC 曲线上对应于峰顶时的吸 (或放) 热速率 ($\mathrm{mJ \cdot s^{-1}}$)；T_{p} 为热效应峰顶温度 (K)；T_0 为热效应峰开始偏离基线时的温度 (K)；M 为试样的质量 (mg). 认定：同时满足 $0.1 \leqslant H_w \leqslant 1.0$ 和 $1.8\times10^{-2} \leqslant \tau_m \leqslant 9.8 \times 10^{-2}$ 时的峰, 才是可动力学处理的. 提出的选择合理动力学参数及最概然机理函数的五条判据是: ①用普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8) 求得的动力学参数 E 和 A 值应在材料热分解反应动力学参数值的正常范围内, 即活化能 E 值为 $80\sim250\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, 指前因子的对数 ($\lg A/s^{-1}$) 值为 7~30；②用微分法和积分法计算结果的线性相关系数要大于 0.98；③用微分法和积分法计算结果的标准偏差应小于 0.3；④根据上述原则选择的机理函数 $f(\alpha)$ 应与研究对象的状态相符；⑤与两点法、Kissinger 法、Ozawa 法和其他微积分法求得的动力学参数值应尽量一致.

该法的典型实例为：用表 6-1 和表 6-2 列出的 2,6- 二硝基苯酚热分解反应的四组实验数据得到表 6-3~ 表 6-7 所示的计算结果. 限于篇幅, 下面以第一组数据为例, 简述图 6-1 所示的逻辑选择最概然机理函数和确定动力学参数的过程和步骤.

表 6-1 用不锈钢密封池 DSC 测得的 2,6- 二硝基苯酚热分解反应的第一组和第二组实验数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_{\mathrm{t}}/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	522.2	0.0073	0.9774	0.8484
2	534.2	0.0249	2.721	2.362
3	542.2	0.0484	4.398	3.818
4	549.2	0.0822	7.223	6.270
5	554.2	0.1174	9.921	8.612
6	560.2	0.1809	13.87	12.04
7	564.2	0.2315	18.02	15.65
8	569.2	0.3098	24.33	21.12
9	574.2	0.4095	32.43	28.16
10	577.2	0.5014	38.26	33.21

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
11	580.2	0.5869	42.14	36.58
12	582.2	0.6596	43.10	37.41
$T_0=503.2\mathrm{K}; H_0=6843\mathrm{mJ}; \beta=0.1683\mathrm{K\cdot s^{-1}}$				
1	521.2	0.0061	0.9774	0.8632
2	534.2	0.0223	2.721	2.403
3	542.2	0.0452	4.398	3.885
4	549.2	0.0783	7.223	6.380
5	555.2	0.1135	9.921	8.762
6	560.2	0.1608	13.87	12.25
7	564.2	0.2131	18.02	15.92
8	568.2	0.2920	24.33	21.49
9	572.2	0.3915	32.43	28.65
10	575.2	0.4361	38.26	33.79
11	577.2	0.5760	42.14	37.22
12	580.2	0.6454	43.10	38.06
$T_0=503.2\mathrm{K}; H_0=6726\mathrm{mJ}; \beta=0.1683\mathrm{K\cdot s^{-1}}$				

表 6-2 用不锈钢密封池 DSC 测得的 2,6- 二硝基苯酚热分解反应的第三组和第四组实验数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	545.90	0.0166	2.182	1.822
2	554.15	0.0480	4.107	3.430
3	559.65	0.0578	6.042	5.045
4	563.90	0.0816	8.211	6.857
5	567.95	0.1134	10.93	9.126
6	572.15	0.1573	14.60	15.87
7	576.15	0.2134	19.00	19.85
8	579.65	0.2738	23.77	24.54
9	582.90	0.3457	29.39	29.66
10	585.55	0.4233	35.52	34.28
11	588.15	0.5102	41.05	34.28
12	590.75	0.6099	43.66	36.46
$T_0=524.65\mathrm{K}; H_0=6668\mathrm{mJ}; \beta=0.1796\mathrm{K\cdot s^{-1}}$				
1	540.15	0.0188	2.035	1.694
2	548.65	0.0372	2.996	2.494
3	556.40	0.0656	5.118	4.260
4	563.40	0.0993	7.849	6.534
5	568.40	0.1449	11.37	9.467
6	573.40	0.1992	15.63	13.01
7	577.55	0.2576	19.54	16.27

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3/\mathrm{K^{-1}}$
8	580.40	0.3101	23.12	19.24
9	583.65	0.3816	28.44	23.67
10	586.40	0.4513	33.13	27.58
11	589.40	0.5327	37.74	31.41
12	591.65	0.6141	39.76	33.10
$T_0 = 514.40\mathrm{K}; H_0 = 6596\mathrm{mJ}; \beta = 0.1821\mathrm{K \cdot s^{-1}}$				

表 6-3　由第一组实验数据得到的 2, 6-二硝基苯酚的热分解反应动力学参数值

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
1	312.40	25.0	0.998	0.201 199	305.14	24.3	0.998	0.150 481
2	324.11	25.8	0.999	0.105 319	323.74	25.8	0.999	0.036 428
3	328.40	25.6	0.999	0.083 051	330.58	25.8	0.999	0.034 356
4	337.04	26.5	0.999	0.062 642	343.96	27.1	0.999	0.096 269
5	42.27	0.83	0.989	0.024 762	64.54	2.88	0.976	0.127 193
6	40.67	0.76	0.991	0.018 353	60.14	2.55	0.983	0.079 217
7	297.22	22.6	0.997	0.355 375	283.59	21.3	0.996	0.364 377
8	364.28	29.1	0.998	0.223 438	384.19	31.0	0.996	0.803 482
9	147.17	10.5	0.998	0.040 923	166.48	12.3	0.992	0.296 809
10	79.45	4.43	0.995	0.039 488	103.46	6.67	0.980	0.276 464
11	45.59	1.39	0.984	0.041 970	73.38	3.95	0.963	0.261 968
12	11.73	−ve	0.805	0.046 588	45.06	1.37	0.916	0.243 589
13	756.65	65.2	0.999	0.437 916	766.98	66.2	0.999	0.599 376
14	−ve	−ve	0.503	0.049 696	31.88	0.14	0.855	0.233 346
15	350.33	28.7	0.999	0.096 446	363.90	30.0	0.998	0.347 604
16	553.49	46.9	0.999	0.228 765	564.92	48.0	0.998	0.440 956
17	137.32	9.25	0.999	0.005 817	147.19	10.1	0.997	0.059 245
18	98.42	6.23	0.983	0.207 287	55.54	2.28	0.705	1.944 926
19	112.06	7.38	0.994	0.090 923	90.86	5.43	0.949	0.564 652
20	86.90	5.22	0.967	0.321 524	23.74	−ve	0.278	4.189 039
21	140.52	9.38	0.999	0.012 344	153.60	10.6	0.996	0.116 133
22	142.15	9.42	0.999	0.017 442	156.81	10.8	0.995	0.152 951
23	128.20	8.66	0.999	0.010 777	128.11	8.67	0.998	0.023 192
24	220.30	16.8	0.998	0.075 754	215.54	16.4	0.998	0.062 387
25	36.1	0.47	0.996	0.006 268	47.05	1.47	0.992	0.019 754
26	5.41	−ve	0.708	0.018 202	23.59	−ve	0.968	0.023 002
27	−ve	−ve	0.835	0.026 687	13.06	−ve	0.898	0.025 397
28	−ve	−ve	0.412	0.697 572	205.54	16.0	0.975	1.370 212
29	169.07	12.6	0.991	0.295 176	205.54	16.0	0.975	1.370 212
30	−ve	−ve	0.857	0.283 497	185.95	13.8	0.983	0.734 228

注：−ve 代表负值，下同.

表 6-4 由第二组实验数据得到的 2,6-二硝基苯酚的热分解反应动力学参数值

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
1	333.23	26.9	0.999	0.086 250	319.99	25.7	0.999	0.080 455
2	344.61	27.8	0.999	0.113 440	227.99	27.2	0.998	0.167 229
3	348.76	27.5	0.999	0.139 907	344.59	27.2	0.998	0.245 366
4	357.11	28.3	0.998	0.220 098	357.50	28.4	0.996	0.469 051
5	45.82	1.15	0.974	0.066 509	62.94	2.76	0.958	0.203 967
6	44.28	1.09	0.976	0.055 092	58.74	2.45	0.967	0.140 130
7	318.24	24.5	0.998	0.124 732	298.67	22.7	0.998	0.136 093
8	383.40	30.9	0.995	0.725 478	396.31	32.2	0.990	1.710 100
9	156.00	11.3	0.994	0.162 876	168.97	12.5	0.983	0.559 457
10	84.69	4.91	0.986	0.112 984	102.82	6.63	0.966	0.435 650
11	49.03	1.70	0.968	0.094 563	71.37	3.80	0.942	0.373 565
12	13.38	−ve	0.752	0.080 494	41.97	1.12	0.876	0.311 503
13	797.85	69.0	0.998	1.395 091	801.22	69.4	0.997	2.197 955
14	−ve	−ve	0.366	0.075 091	28.42	−ve	0.792	0.281 555
15	369.65	30.5	0.997	0.416 982	376.74	31.2	0.994	0.975 792
16	583.90	49.8	0.997	0.827 709	588.43	50.2	0.996	1.514 520
17	146.49	10.1	0.997	0.067 004	150.39	10.5	0.992	0.191 404
18	108.47	7.16	0.992	0.099 099	61.79	2.87	0.755	1.687 010
19	121.89	8.30	0.998	0.026 874	96.05	5.94	0.964	0.411 737
20	97.05	6.17	0.983	0.191 209	30.45	0.06	0.350	3.892 779
21	149.58	10.2	0.996	0.092 660	156.56	10.9	0.990	0.289 788
22	151.16	10.2	0.996	0.107 741	159.66	11.0	0.988	0.348 103
23	137.64	9.54	0.999	0.021 127	132.00	9.06	0.997	0.042 778
24	235.44	18.2	0.999	0.040 015	224.83	17.3	0.999	0.053 285
25	39.85	0.81	0.984	0.029 591	46.26	1.43	0.984	0.039 248
26	7.26	−ve	0.667	0.038 490	21.70	−ve	0.936	0.038 580
27	−ve	−ve	0.722	0.044 080	10.79	−ve	0.798	0.039 051
28	−ve	−ve	0.460	0.747 822	206.58	16.1	0.963	1.948 244
29	177.07	13.3	0.984	0.569 559	206.58	16.1	0.963	1.948 244
30	−ve	−ve	0.860	0.300 999	187.71	14.0	0.973	1.145 461

表 6-5 由第三组实验数据得到的 2,6-二硝基苯酚的热分解反应动力学参数值

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
1	349.22	27.8	0.996	0.266 415	343.63	27.3	0.998	0.076 285
2	363.41	28.9	0.996	0.300 691	365.93	29.1	0.998	0.113 442
3	368.56	28.7	0.996	0.322 688	374.05	29.2	0.998	0.152 831
4	378.89	29.7	0.995	0.381 928	389.96	30.7	0.997	0.269 269
5	46.21	1.19	0.964	0.049 480	75.08	3.76	0.979	0.074 336
6	44.29	1.10	0.966	0.042 902	69.88	3.37	0.983	0.049 384

续表

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
7	330.20	25.1	0.996	0.265 044	316.61	23.8	0.998	0.115 718
8	411.30	32.7	0.993	0.709 770	437.80	35.1	0.992	0.935 352
9	165.03	11.9	0.990	0.160 013	190.63	14.2	0.989	0.231 114
10	88.47	5.17	0.981	0.090 925	119.49	7.96	0.981	0.170 785
11	50.18	1.80	0.960	0.065 559	85.56	4.95	0.968	0.147 789
12	11.89	−ve	0.695	0.046 310	53.60	2.09	0.933	0.129 821
13	854.19	72.6	0.995	1.883 074	869.36	74.0	0.996	1.787 744
14	−ve	−ve	0.541	0.038 980	38.71	0.73	0.888	0.123 116
15	394.75	32.1	0.994	0.514 127	413.69	33.8	0.994	0.539 201
16	624.47	52.3	0.995	1.088 476	640.92	53.9	0.995	1.055 483
17	123.27	10.5	0.993	0.100 165	167.72	11.8	0.996	0.058 595
18	105.44	6.78	0.986	0.094 354	59.50	2.66	0.712	1.053 708
19	122.49	8.21	0.993	0.062 119	101.00	6.28	0.958	0.277 830
20	90.77	5.52	0.973	0.138 462	22.73	−ve	0.251	2.347 839
21	157.10	10.7	0.992	0.116 542	175.33	12.3	0.994	0.102 600
22	159.05	10.7	0.991	0.126 010	179.15	12.5	0.993	0.129 672
23	142.27	9.78	0.994	0.068 772	145.08	10.0	0.999	0.008 036
24	245.75	18.8	0.996	0.148 217	243.08	18.5	0.999	0.024 326
25	38.79	0.74	0.970	0.028 089	54.45	2.11	0.986	0.025 387
26	4.30	−ve	0.444	0.023 142	28.23	−ve	0.929	0.038 651
27	−ve	−ve	0.835	0.022 283	16.43	−ve	0.799	0.046 826
28	−ve	−ve	0.410	0.389 954	237.06	18.5	0.973	0.938 601
29	190.88	14.3	0.982	0.400 918	237.06	18.5	0.973	0.938 601
30	−ve	−ve	0.877	0.149 367	213.76	16.0	0.981	0.524 683

表 6-6　由第四组实验数据得到的 2,6-二硝基苯酚的热分解反应动力学参数值

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
1	301.99	23.6	0.999	0.013 256	302.13	23.6	0.999	0.037 150
2	314.37	24.4	0.999	0.041 378	321.65	25.1	0.998	0.094 766
3	318.87	24.2	0.999	0.061 344	328.76	25.1	0.998	0.142 722
4	327.90	25.1	0.998	0.117 143	342.70	26.4	0.997	0.277 651
5	41.14	0.69	0.977	0.033 880	69.63	3.20	0.970	0.125 593
6	39.46	0.61	0.979	0.027 719	64.98	2.86	0.975	0.091 701
7	285.47	21.0	0.999	0.018 380	278.61	20.4	0.999	0.053 532
8	365.24	27.8	0.995	0.440 462	384.60	30.3	0.992	1.013 378
9	143.65	9.96	0.994	0.096 167	170.51	12.3	0.987	0.327 403
10	7.62	4.15	0.987	0.062 794	108.64	6.93	0.975	0.253 536
11	44.60	1.25	0.972	0.049 203	78.96	4.30	0.961	0.217 559
12	1.58	−ve	0.775	0.037 677	50.80	1.77	0.925	0.182 25

续表

函数序号	普适积分方程 (4-46) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	微分方程 (5-8) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
13	737.99	62.2	0.998	0.768 161	756.78	63.9	0.997	0.127 974
14	−ve	−ve	0.489	0.032 687	37.58	0.56	0.885	0.165 088
15	341.77	27.3	0.997	0.245 839	363.48	29.3	0.994	0.579 342
16	539.88	44.8	0.998	0.469 828	559.66	46.6	0.996	0.894 347
17	133.37	8.68	0.997	0.038 879	150.35	10.2	0.993	0.121 408
18	91.70	5.49	0.993	0.048 899	54.56	2.14	0.743	1.020 442
19	106.52	6.73	0.998	0.011 094	91.43	5.36	0.964	0.269 013
20	78.98	4.40	0.982	0.096 307	21.61	−ve	0.281	2.311 504
21	136.72	8.82	0.996	0.054 292	157.05	10.6	0.991	0.176 025
22	138.43	8.86	0.996	0.063 313	160.41	10.8	0.990	0.208 607
23	123.77	8.07	0.999	0.010 781	130.39	8.66	0.997	0.042 246
24	212.88	15.8	0.999	0.010 452	215.28	16.0	0.998	0.039 709
25	34.65	0.31	0.986	0.014 236	51.18	1.75	0.981	0.042 387
26	4.95	−ve	0.627	0.016 082	27.91	−ve	0.942	0.041 924
27	−ve	−ve	0.841	0.017 135	17.34	−ve	0.867	0.041 873
28	−ve	−ve	0.368	0.386 909	211.32	16.1	0.971	1.116 862
29	166.27	12.1	0.985	0.336 725	211.32	16.1	0.971	1.116 862
30	−ve	−ve	0.875	0.142 409	190.85	13.9	0.979	0.659 426

表 6-7 2,6-二硝基苯酚热分解动力学参数的计算结果

实验编号	函数序号	普适积分方程 (4-46) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	微分方程 (5-8) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	放热速率方程 (5-13) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	n
1	23	128	8.66	128	8.68	134	9.26	0.16
2	23	138	9.54	132	9.06	129	8.76	−0.08
3	23	142	9.78	145	10.0	147	10.2	0.04
4	23	124	8.07	130	8.66	128	8.44	−0.06
测量真值		133±8	9.01±0.79	134±8	9.10±0.63	134±9	9.17±0.77	

表 6-3 中积分方程的结果表明, 有 20 个函数的相关系数都大于 0.9900(序号为 5、11、12、14、18、20、26~28 和 30 以外的函数). 因此, 要明确指出某个 $G(\alpha)$ 就是所求的最概然积分机理函数是相当困难的. 然而, 计算机提供的信息告诉我们, 第 17 号函数是 30 个函数中偏差 Q 最小 (为 0.0058), 数据拟合的相关系数 r 最大 (达 0.997), 其对应的积分机理函数为

$$G(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$$

此式对应的微分机理函数为 $2(1-\alpha)^{1/2}$. 其次, 第 23 号函数, 由于 Q 也较小 (为 0.0108), r 也大 (达 0.9994), 其对应的积分机理函数为 α, 属零级反应. 它与本章研究的对象处于均相 (液体) 热分解的动力学行为是一致的. 再者, 第 21 和 22 号函

数, 由于 Q 较小, r 较大, E 和 A 值在含能材料 E 和 A 值的正常范围内 (分别为 $80\sim250\text{kJ·mol}^{-1}$ 和 $10^7\sim10^{30}\text{s}^{-1}$)[70]. 因此, 与反应浓度无关的第 23 号函数以及第 21 和 22 号函数均可能是供逻辑选择的最概然函数之一. 上述四个函数对应的动力学参数值列于表 6-8 中. 其余 26 个函数由于逻辑识别认为 r 小于 0.9900 者 (函数序号为 5、11、12、14、18、20、26、27、28 和 30), Q 大于 0.060 者 (函数序号为 1、2、3、4、7、8、13、15、16、19、20、24、28 和 30), E 为负值 (函数序号为 14、27、28 和 30) 或在含能材料 E 值正常范围以外者 (函数序号为 1～8、11～13、15、16、25、26 和 30), A 值在含能材料正常范围以外者 (函数序号为 5、6、10～14、16、18、20、25～28), 以及与具体测试对象所处状态的物化规律不一致者 (函数序号为 9～15 的成核和核生长机理), 均属不合理而被排除. 至此, 我们仍不能明确指出哪个函数是最概然的. 此处仅提供了很可能是第 17、21、22 和 23 号函数中的一个这一信息. 总之, 就逻辑识别而言, 用积分方程辨别合理的动力学规律而排除不合理的机理函数还是可能的. 从这一意义上来说, 用积分方程逻辑判别, 选择一个或选择几个供进一步筛选, 则是颇为可取的, 应该可以付诸实用.

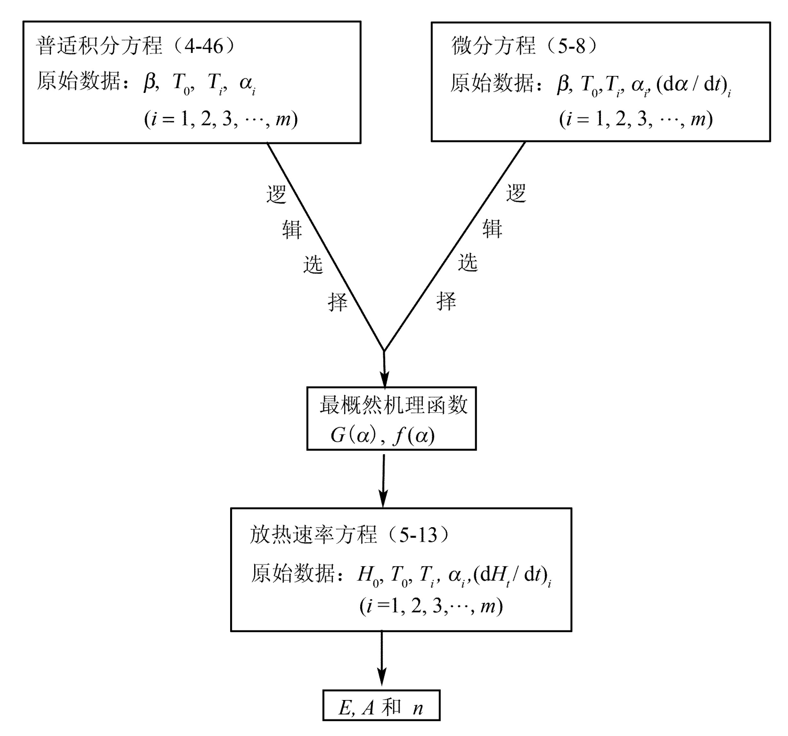


图 6-1　逻辑选择最概然机理函数和确定动力学参数的过程和步骤

从表 6-3 中微分方程计算的结果可以看出, 30 个函数中, 共有 16 个函数满足条件 $r > 0.9900$, 有 7 个函数满足条件 $Q < 0.06$. 同时满足这两个条件的函数有 5 个,

即第 2、3、17、23 和 25 号函数. 在这 5 个函数中, 由第 2 和 3 号函数计算的 E 值远大于含能材料正常的 E 值范围, 由第 25 号函数计算的 E 和 A 值均小于含能材料正常的 E 和 A 值范围. 因此, 逻辑上较为合理的是第 17 和 23 号函数. 这与用积分方程逻辑选择的结果基本一致. 相应的动力学参数列于表 6-9 中. 其中, 后者更符合积分法的结果. 由此可认为, 2,6- 二硝基苯酚的热分解动力学规律很可能服从第 23 号函数, 其次为第 17 号函数.

表 6-8　用普适积分方程 (4-46) 计算的动力学参数值

函数序号	表观活化能 $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	指前因子 $\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	偏差 Q	相关系数 r
17	137	9.25	0.0058	0.9997
21	141	9.38	0.0123	0.9995
22	142	9.42	0.0174	0.9993
23	128	8.66	0.0108	0.9994

表 6-9　用微分方程 (5-8) 计算的动力学参数值

函数序号	表观活化能 $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	指前因子 $\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	偏差 Q	相关系数 r
1∼4、7、8、13、15、16	>250			
5、6、11、12、14、18、20、25∼27	$0<E<80$			
8、13、15、16		>30.0		
5、6、10∼12、14、18、20、25∼28		<7		
1、4∼16、18∼22、24、28∼30			>0.06	
5、6、10∼12、14、18、20、26∼30				<0.990
17	147	10.2	0.0590	0.9978
23	128	8.68	0.0232	0.9989

根据上述积分法和微分法的结论, 第 17、21、22 和 23 号函数的 $f(\alpha)$ 的逻辑形式有通式 $(1-\alpha)^n$, 其中 $n=0$ 时, 即为第 23 号函数. 因此, 可将 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 代入放热速率方程 (5-13), 按 5.3 节所述方法解得 $E=134\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $A=10^{9.26}\mathrm{s^{-1}}$ 和 $n=0.16$, 即本实验条件下进行的 2,6-二硝基苯酚的热分解反应可近似视为零级反应. 这与 Rogers 等 [165] 用 DSC 研究某些熔融态 (与本研究对象所处状态一样) 有机炸药热分解动力学时, 采用 $n=0$, 获得合理的 E 值; 与 Thomas 等 [174] 研究水合甲酸锰热分解时, 在 $\alpha=0.19\sim0.46$ 范围内证实, 欲得合理的 E 值, 采用 $n=0$ 是适宜的结论, 均很吻合. 也与某些物质的液相分解与浓度无关的事实是一致的. 它佐证了用积分方程和微分方程逻辑选择第 23 号函数作为最概然函数有其一定的合理性.

由于单一 DSC 曲线上 T_0 至 T_p 区间内反应过程所提供的全部信息, 初始热分解温度, 不同温度对应的热分解深度和放热速率均拟合统一在方程 (5-13) 中. 因此,

可以认为, 充分利用热分解过程中的全部信息的联立方程组 (见表 5-2 与函数序号 1 对应的正规方程组) 求得三个动力学参数, 较之只考虑不同温度对应的热分解深度以及初始热分解温度两个信息求得的动力学参数 E 和 A 更全面、可靠和合理.

由以上计算结果可见, 本章用放热速率方程 (5-13)、微分方程 (5-8) 和普适积分方程 (4-46) 计算所得的 E 值之间的符合程度也是相当令人满意的. 实测真值分别为 $(134\pm9)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$(134\pm8)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$(133\pm8)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 该值略低于仅利用不同温度对应的放热速率这样一个信息的 Piloyan-Ryabchikov-Novikova 法[159] 算得的 E 值 ($163\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相关系数 r 为 0.9980). 我们认为, 2, 6- 二硝基苯酚的热分解表观活化能为 134 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, 这个值是合理的. 据此, 还可反过来说明, 本章用积分方程和微分方程逻辑选择确定的 $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 基本上是可信的.

6.5 三步判别法[175~180]

反应过程机理函数的三步判别法, 即等温 TGA 积分方程的相关系数判别法、等温和非等温 TGA 的动力学参数判别法和反应速率常数的对比判别法, 是我国学者李靖华、张柱恩、成庆堂和席国喜在研究 $K_2C_2O_4\cdot H_2O$ 和 $SrC_2O_4\cdot H_2O$ 脱水过程动力学时提出的.

6.5.1 等温 TGA 积分方程的相关系数判别法

用最小二乘法, 将由等温 TGA 曲线得到的原始数据：α_i, t_i($i=1,2,\cdots,m$), 代入积分方程：

$$\ln G(\alpha_i)=\ln k_{\text{iso}}+\ln t_i \tag{6-10}$$

得不同等温 (T_i) 实验条件下的反应速率常数 k_{iso}(此值将用于第三步的检验), 相关系数 r 和标准方差 σ. 通过对 r 和 σ 的评价, 选取相关性佳和 σ 值小的 1 个或几个 $G(\alpha)$ 作概然机理函数, 并将原始数据：T_i, $k_{\text{iso}}(i=1,2,\cdots,m)$ 代入 Arrhenius 方程

$$\ln k_{\text{iso}i}=\ln A_{\text{iso}}-\frac{E_{\text{iso}}}{RT_i} \tag{6-11}$$

所得的等温反应过程的动力学参数 E_{iso} 和 A_{iso} 用于第二步 $G(\alpha)$ 的判断中.

6.5.2 等温和非等温 TGA 的动力学参数判别法

将单一非等温 TGA 曲线的原始数据：T_i, $\alpha_i(i=1,2,\cdots,m)$ 代入 Coats-Redfern 方程 (本书称一般积分方程)：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha_i)}{T_i^2}\right]=\ln\left[\frac{A_{\text{C-R}}R\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)}{\beta E}\right]-\frac{E_{\text{C-R}}}{RT} \tag{6-12}$$

在假设方程 (6-12) 右端第一项近似为常数的前提下, 由最小二乘法得动力学参数 $E_{\mathrm{C-R}}$、$A_{\mathrm{C-R}}$ 和 r 值. 对不同 β 下的 TGA 曲线, 同理可得相应的 $E_{\mathrm{C-R}}$ 和 $A_{\mathrm{C-R}}$ 值. 将同时满足 $E_{\mathrm{iso}} \approx E_{\mathrm{C-R}}$, $A_{\mathrm{iso}} \approx A_{\mathrm{C-R}}$ 条件的 $G(\alpha)$, 判定为最概然的机理函数.

6.5.3 等温和非等温反应速率常数的对比判别法

为了检验上述选取的 $G(\alpha)$ 是否合理、可靠, 将不同 β 下得到的 E、A 值代入动力学补偿效应 (KCE) 方程：$\ln A = aE + b$, 求与各 $G(\alpha)$ 相应的补偿参数 a、b 值. 将 a、b 及等温下的 $\ln A_{\mathrm{iso}}$ 值代入 KCE 方程：$E_{\mathrm{KCE}} = (\ln A_{\mathrm{iso}} - b)/a$ 得 E 值, 进而由 Arrhenius 方程：$k_{\mathrm{KCE}} = A_{\mathrm{iso}} \exp\left(-\dfrac{E_{\mathrm{KCE}}}{RT}\right)$ 得某一 T 时的 k_{KCE} 值 (此处下标 KCE 特指用非等温补偿效应法求得的 k 值), 若 $k_{\mathrm{KCE}} \approx k_{\mathrm{iso}}$, 则可认为第二步判定的 $G(\alpha)$ 确实是最概然的机理函数.

由此可见, 上述三步判别法的第一步是逻辑选择概然的 $G(\alpha)$, 判据是 r 和 σ; 第二步是判定最概然的 $G(\alpha)$, 判据是等温和非等温动力学参数 E_{iso}、$E_{\mathrm{C-R}}$、A_{iso}、$A_{\mathrm{C-R}}$; 第三步是检验判定结果是否合理, 判据是等温和非等温反应速率常数 k_{KCE} 和 k_{iso}. 我们认为, 据此选取的 $G(\alpha)$ 在很大程度上是可信的.

6.6 Malek 法[21,52～54,181,182]

Malek 法是由定义函数 $y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 确定 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 的一种较好的方法.

6.6.1 $y(\alpha)$

由反应速率方程 (6-13) 和 Coats-Redfern 方程 (6-14)

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{6-13}$$

和

$$\int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{ART^2}{E\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-14}$$

知

$$G(\alpha) = \frac{RT^2}{E\beta}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{f(\alpha)} \tag{6-15}$$

α=0.5 时, 有

$$G(0.5) = \frac{RT_{0.5}^2}{E\beta}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}\frac{1}{f(0.5)} \tag{6-16}$$

式中, $T_{0.5}$ 和 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}$ 分别为 α=0.5 时的温度和反应速率.

式 (6-15) 除以式 (6-16), 得 $y(\alpha)$ 表达式

$$y(\alpha)=\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}}=\frac{f(\alpha)\cdot G(\alpha)}{f(0.5)\cdot G(0.5)} \tag{6-17}$$

式中, $y(\alpha)$ 为定义函数.

常用的动力学机理函数 [$f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$] 如表 6-10 和表 6-11 所示.

6.6.2　用 “$y(\alpha)$-α” 标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$

将人为数据：$\alpha_i, y(\alpha_i)(i=1,2,\cdots,j)$ 和 α=0.5, $y(0.5)$ 代入关系式

$$y(\alpha)=\frac{f(\alpha)\cdot G(\alpha)}{f(0.5)\cdot G(0.5)}$$

作如图 6-2 和图 6-3 所示的 $y(\alpha)$-α 关系曲线, 视该曲线为标准曲线.

将实验数据：$\alpha_i, T_i, \left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i (i=1,2,\cdots,j)$ 和 α=0.5, $T_{0.5}$, $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}$ 代入关系式

$$y(\alpha)=\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}}$$

作 $y(\alpha)$-α关系曲线, 视该曲线为实验曲线.

若实验曲线与标准曲线重叠, 或实验数据点全部落在某一标准曲线上, 则判定该标准曲线所对应的 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 就是最概然的动力学机理函数.

6.6.3　$Z(\alpha)$

由式 (6-13), $T=T_0+\beta t$, $u=\dfrac{E}{RT}$ 和温度积分式

$$\int_0^T \mathrm{e}^{-u}\mathrm{d}T=\frac{E}{R}P(u)=\frac{E}{R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}P(u) \tag{6-18}$$

知

$$\begin{aligned}G(\alpha)&=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{AE}{\beta R}\int_\infty^u\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u\\&=\frac{AE}{\beta R}P(u)=\frac{AE}{\beta R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}P(u)\end{aligned} \tag{6-19}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\left[\frac{\beta}{TP(u)}\right]f(\alpha)\,G(\alpha) \tag{6-20}$$

表 6-10　常用的动力学机理函数

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$	$f'(\alpha)$
1	抛物线法则	一维扩散, 1D, D_1 减速形 α-t 曲线	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	$-\frac{1}{2}\alpha^{-2}$
2	Valensi 方程	二维扩散, 圆柱形对称, 2D, D_2, 减速形 α-t 曲线	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\frac{-1}{[\ln(1-\alpha)]^2(1-\alpha)}$
3	Jander 方程	二维扩散, 2D, $n=\frac{1}{2}$	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$	$4(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]\right]^{\frac{1}{2}}$	$-2(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$ $+\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-\frac{1}{2}}$
4	Jander 方程	二维扩散, 2D, $n=2$	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^2$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}$	$-\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-1}$ $-\frac{1}{2}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-2}$
5	Jander 方程	三维扩散, 3D, $n=\frac{1}{2}$	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	$6(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$	$-4(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$ $+\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{-\frac{1}{2}}$
6	Jander 方程	三维扩散, 球形对称, 3D, D_3, 减速形 α-t 曲线, n=2	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{-1}$	$\frac{\frac{1}{2}-(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}}{\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2}$
7	G-B 方程 [1)]	三维扩散, 圆柱形对称, 3D, D_4, 减速形 α-t 曲线	$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2}[\,(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}\ -1]^{-1}$	$\frac{-(1-\alpha)^{-\frac{4}{3}}}{2\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^2}$
8	反 Jander 方程	三维扩散, 3D	$\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^2$	$\frac{3}{2}(1+\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	$(1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$ $-\frac{1}{2}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-2}$

续表

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$	$f'(\alpha)$
9	Z-L-T 方程 2)	三维扩散, 3D	$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}} \times\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	$-2(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}\left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1} -\frac{1}{2}\left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-2}$
10	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A_4, S 形 α-t 曲线, $n=\frac{1}{4}$, m=4	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$-4[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}} +3[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{4}}$
11	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A_3,S 形 α-t 曲线, $n=\frac{1}{3}$, m=3	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3\ln(1-\alpha)+2}{[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}}$
12	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=\frac{2}{5}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$\frac{5}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$	$-\frac{5}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}} +\frac{3}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{5}}$
13	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A_2, S 形 α-t 曲线, $n=\frac{1}{2}$, m=2	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2\ln(1-\alpha)+1}{[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}}$
14	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $A_{1.5}$, $n=\frac{2}{3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$-\frac{3}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} +\frac{1}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{3}}$
15	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=\frac{3}{4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$\frac{4}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	$-\frac{4}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}} +\frac{1}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{3}{4}}$
16	Mample 单行法则, 一级	随机成核和随后生长, 假设每个颗粒上只有一个核心, A_1, F_1, S 形 α-t 曲线, $n=1$, $m=1$	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	-1

续表

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$	$f'(\alpha)$
17	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=\frac{3}{2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{2}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{2}}$ $-\frac{1}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{3}{2}}$
18	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=2$ (Code: AE2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{2}$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$-\frac{1}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ $-\frac{1}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$
19	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=3$ (Code: AE3)	$[-\ln(1-\alpha)]^{3}$	$\frac{1}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$	$-\frac{1}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$ $-\frac{2}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$
20	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=4$ (Code: AE4)	$[-\ln(1-\alpha)]^{4}$	$\frac{1}{4}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$	$-\frac{1}{4}[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$ $-\frac{3}{4}[-\ln(1-\alpha)]^{-4}$
21	P-T 方程 [3)]	自催化反应, 枝状成核, A_u, B_1 (S 形 α-t 曲线)	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$	$\alpha(1-\alpha)$	$1-2\alpha$
22	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	$n=\frac{1}{4}$	$\alpha^{\frac{1}{4}}$	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$	$3\alpha^{-\frac{1}{4}}$
23	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	$n=\frac{1}{3}$	$\alpha^{\frac{1}{3}}$	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	$2\alpha^{-\frac{1}{3}}$
24	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	$n=\frac{1}{2}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{-\frac{1}{2}}$
25	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	相边界反应 (一维),R_1, n=1	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{1}}=\alpha$	1	0

续表

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$	$f'(\alpha)$
26	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	$n=\frac{3}{2}$	$\alpha^{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{3}\alpha^{-\frac{3}{2}}$
27	Mampel Power 法则 (幂函数法则)	n=2	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	$-\frac{1}{2}\alpha^{-2}$
28	反应级数	$n=\frac{1}{4}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$	$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$	$-3(1-\alpha)^{-\frac{1}{4}}$
29	收缩球状 (体积)	相边界反应, 球形对称, R_3, 减速形 α-t 曲线, $n=\frac{1}{3}$,	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-2(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}$
30		n =3(三维)	$3\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	$(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$\frac{-2}{3(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}$
31	收缩圆柱体 (面积)	相边界反应, 圆柱形对称, R_2, 减速形 α-t 曲线, $n=\frac{1}{2}$,	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$
32		n=2(二维)	$2\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{-1}{2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}$
33	反应级数	n=2	$1-(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-2}$
34	反应级数	n=3	$1-(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	$\frac{2}{3}(1-\alpha)^{-3}$
35	反应级数	n=4	$1-(1-\alpha)^4$	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	$\frac{3}{4}(1-\alpha)^{-4}$
36	二级	化学反应, F_2, 减速形 α-t 曲线	$(1-\alpha)^{-1}$	$(1-\alpha)^2$	$-2(1-\alpha)$
37	反应级数	化学反应	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$	$-2(1-\alpha)$
38	2/3 级	化学反应	$(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}$	$-3(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
39	指数法则	E_1, n=1, 加速形 α-t 曲线	$\ln\alpha$	α	1

续表

函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$	$f'(\alpha)$
40	指数法则	$n=2$	$\ln\alpha^2$	$\frac{1}{2}\alpha$	$\frac{1}{2}$
41	三级	化学反应, F_3, 减速形 α-t 曲线	$(1-\alpha)^{-2}$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	$-\frac{3}{2}(1-\alpha)^2$
42	S-B 方程 [4]	固相分解反应 $\mathrm{SB}(m,n)$		$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n \; -n(1-\alpha)^{n-1}\alpha^m$
43	反应级数	化学反应, $\mathrm{RO}(n)$, $R\left[\frac{1}{1-n}\right]$	$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$	$(1-\alpha)^n$	$-n(1-\alpha)^{n-1}$
44	J-M-A 方程 [5]	随机成核和随后生长, An, $\mathrm{JMA}(n)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$n(1-\alpha)$ $\times[-\ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$	$(n-1)\,[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{n}}$ $-n\,[-\ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$
45	幂函数法则	P_1, 加速型 α-t 曲线	$\alpha^{1/n}$	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$	$(n-1)\alpha^{-\frac{1}{n}}$
46	Prout-Tomphins 方程	n 级反应的 a 级自催化反应, B_{na}		$\alpha^a-(1-\alpha)^n$	$a\alpha^{a-1}+n(1-\alpha)^{n-1}$
47		自催化的 n 级反应, C_nB		$(1-\alpha)^n(1+K_{\mathrm{cat}}\alpha)$	$-n(1-\alpha)^{n-1}(1+K_{\mathrm{cat}}\alpha)$ $+(1-\alpha)^nK_{\mathrm{cat}}$

1)Ginstling-Brounshtein方程.

2)Zhuralev-Lesokin-Tempelman方程.

3)Prout-Tompkins方程.

4)Šesták-Berggren方程.

5)Johnson-Mehl-Avrami方程

注：函数 1 和 27 称谓不同，形式相同.

表 6-11　28 种机理函数及其一阶、二阶导数

函数号	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
1(43)		$(1-\alpha)^n$	$-n(1-\alpha)^{n-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}$
2(45)		α^m	$m\alpha^{m-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}$
3		$[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$k(1-\alpha)^{-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$	$k(1-\alpha)^{-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k(k-1)(1-\alpha)^{-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-2}$
4(42)		$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n-n\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}(1-\alpha)^n$ $-2mn\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{n-1}$ $+n(n-1)\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}$
5		$\alpha^m[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$m\alpha^{m-1}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+k\alpha^m(1-\alpha)^{-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+2mk\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k\alpha^m(1-\alpha)^{-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k(k-1)\alpha^m(1-\alpha)^{-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-2}$
6		$(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$-n(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+k(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $-(2n-1)k(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k(k-1)(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-2}$
7		$\alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $-n\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+k\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $-2mn\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+n(n-1)\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^k$ $+2mk\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{n-1}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $-(2n-1)k\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k(k-1)\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}[1-\ln(1-\alpha)]^{k-2}$
8(44)		$[-\ln(1-\alpha)]^k$	$k(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$	$k(1-\alpha)^{-2}[-\ln(1-\alpha)]^{k-1}$ $+k(k-1)(1-\alpha)^{-2}[-\ln(1-\alpha)]^{k-2}$

续表

函数号	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
9		$\alpha^m\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$	$m\alpha^{m-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+k(1-\alpha)^{-1}\alpha^m\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+2mk(1-\alpha)^{-1}\alpha^{m-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$ $+k(1-\alpha)^{-2}\alpha^m\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$ $+k(k-1)(1-\alpha)^{-2}\alpha^m\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-2}$
10		$(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$	$-n(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+k(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $-(2n-1)k(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$ $+k(k-1)(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-2}$
11		$\alpha^m(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$	$m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $-n\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+k\alpha^m(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$	$m(m-1)\alpha^{m-2}(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $-2mn\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+n(n-1)\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^k$ $+2mk\alpha^{m-1}(1-\alpha)^{n-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$ $-(2n-1)k\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-1}$ $+k(k-1)\alpha^m(1-\alpha)^{n-2}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{k-2}$
12		$(1-\alpha)^n\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^k$	$-n(1-\alpha)^{n-1}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^k$ $+\dfrac{1}{3}k(1-\alpha)^{n-\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{k-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^k$ $-\dfrac{2}{3}\left(n-\dfrac{1}{3}\right)k(1-\alpha)^{n-\frac{5}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{k-1}$ $+\dfrac{1}{9}k(k-1)(1-\alpha)^{n-\frac{4}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{k-2}$
13		$(1-\alpha)^n\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^k$	$-n(1-\alpha)^{n-1}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^k$ $+\dfrac{1}{2}k(1-\alpha)^{n-\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{k-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^k$ $-\dfrac{1}{2}\left(2n-\dfrac{1}{2}\right)k(1-\alpha)^{n-\frac{3}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{k-1}$ $+\dfrac{1}{4}k(k-1)(1-\alpha)^{n-1}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{k-2}$

续表

函数号	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
14		$(1-\alpha)^n\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^k$	$-n(1-\alpha)^{n-1}\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^k$ $+\frac{1}{3}k(1-\alpha)^{n-\frac{4}{3}}$ $\times\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{k-1}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^k$ $-\frac{1}{3}\left(2n-\frac{4}{3}\right)k(1-\alpha)^{n-\frac{7}{3}}$ $\times\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{k-1}$ $+\frac{1}{9}k(k-1)(1-\alpha)^{n-\frac{8}{3}}$ $\times\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{k-2}$
15		$(1+\alpha)^n\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^k$	$n(1+\alpha)^{n-1}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^k$ $+\frac{1}{3}k(1+\alpha)^{n-\frac{2}{3}}$ $\times\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{k-1}$	$n(n-1)(1+\alpha)^{n-2}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^k$ $+\frac{1}{3}\left(2n-\frac{2}{3}\right)k(1+\alpha)^{n-\frac{5}{3}}$ $\times\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{k-1}$ $+\frac{1}{9}k(k-1)(1+\alpha)^{n-\frac{4}{3}}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{k-2}$
16		$n(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1-\frac{1}{n}}$	$(n-1)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-\frac{1}{n}}$ $-n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1-\frac{1}{n}}$	$\left(\frac{1}{n}-1\right)(1-\alpha)^{-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-\left(\frac{1}{n}+1\right)}$ $-(n-1)(1-\alpha)^{-1}\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-\frac{1}{n}}$
17	$\alpha^{\frac{1}{n}}$	$n\alpha^{1-\frac{1}{n}}$	$(n-1)\alpha^{-\frac{1}{n}}$	$\left(\frac{1}{n}-1\right)\alpha^{-\left(\frac{1}{n}+1\right)}$
18(4)	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^2$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}$	$-\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}$ $-\frac{1}{2}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-2}$	$-\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}$ $+\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-1}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-2}$ $+\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{-3}$

续表

函数号	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
$19\sim21$ (12, 15, 17)	$[-\ln(1-\alpha)]^n$ $\left(n=\frac{2}{5},\frac{3}{4},\frac{3}{2}\right)$	$\frac{1}{n}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$	$-\frac{1}{n}[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$ $-\frac{n-1}{n}[-\ln(1-\alpha)]^{-n}$	$\frac{n-1}{n}(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{-n}$ $+(n-1)(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{-(n+1)}$
22(21)	$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\alpha(1-\alpha)$	$1-2\alpha$	-2
23(27)	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	$-\frac{1}{2}\alpha^{-2}$	α^{-3}
24(30)	$3\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	$(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-\frac{2}{3}(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}$	$-\frac{2}{9}(1-\alpha)^{-\frac{3}{4}}$
25(32)	$2\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-\frac{3}{2}}$
26(39)	$\ln\alpha$	α	1	0
27(40)	$\ln\alpha^2$	$\frac{1}{2}\alpha$	$\frac{1}{2}$	0
28(41)	$(1-\alpha)^{-2}$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	$-\frac{3}{2}(1-\alpha)^2$	$3(1-\alpha)$
(46)		$\alpha^a-(1-\alpha)^n$	$a\alpha^{a-1}+n(1-\alpha)^{n-1}$	$a(a-1)\alpha^{a-2}$ $-n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}$
(47)		$(1-\alpha)^n(1+K_{\mathrm{cat}}\alpha)$	$-n(1-\alpha)^{n-1}(1+K_{\mathrm{cat}}\alpha)$ $+(1-\alpha)^nK_{\mathrm{cat}}$	$n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}(1+K_{\mathrm{cat}}\alpha)$ $-n(1-\alpha)^{n-1}K_{\mathrm{cat}}$ $-n(1-\alpha)^{n-1}\cdot K_{\mathrm{cat}}$

注：1~17 号函数为经验机理函数；括号内数字对应表 6-10 函数号.

式中, $\pi(u)$ 为温度积分式 (6-20) 中的有理函数, 其表达式如表 3-3 所示.

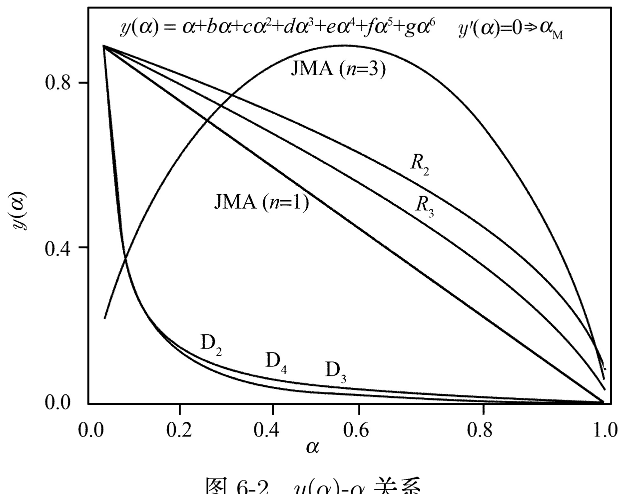


图 6-2　$y(\alpha)$-α 关系

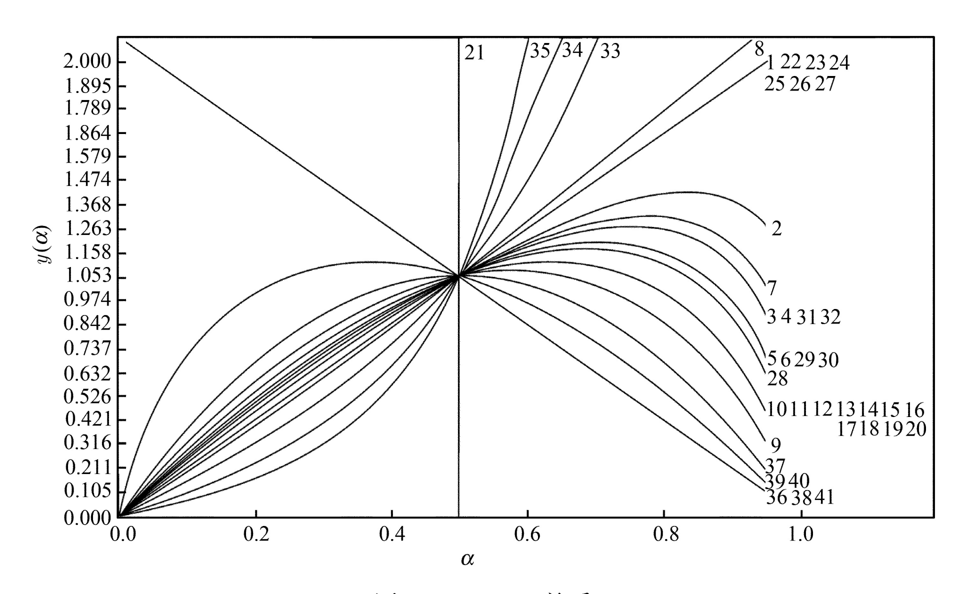


图 6-3　$y(\alpha)$-α 关系

曲线上数字代表表 6-10 中的函数

由式 (6-20), 得 $Z(\alpha)$ 表达式

$$Z(\alpha)=\frac{\pi(u)\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)T}{\beta}=f(\alpha)G(\alpha) \tag{6-21}$$

式中, $Z(\alpha)$ 为定义函数.

6.6.4 用“$Z(\alpha)$-α”标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$

将人为数据：$\alpha_i, Z(\alpha_i)(i=1,2,\cdots,j)$, 代入关系式

$$Z(\alpha)=f(\alpha)\,G(\alpha)$$

作如图 6-4 和图 6-5 所示的 $Z(\alpha)$-α关系曲线, 视该曲线为标准曲线.

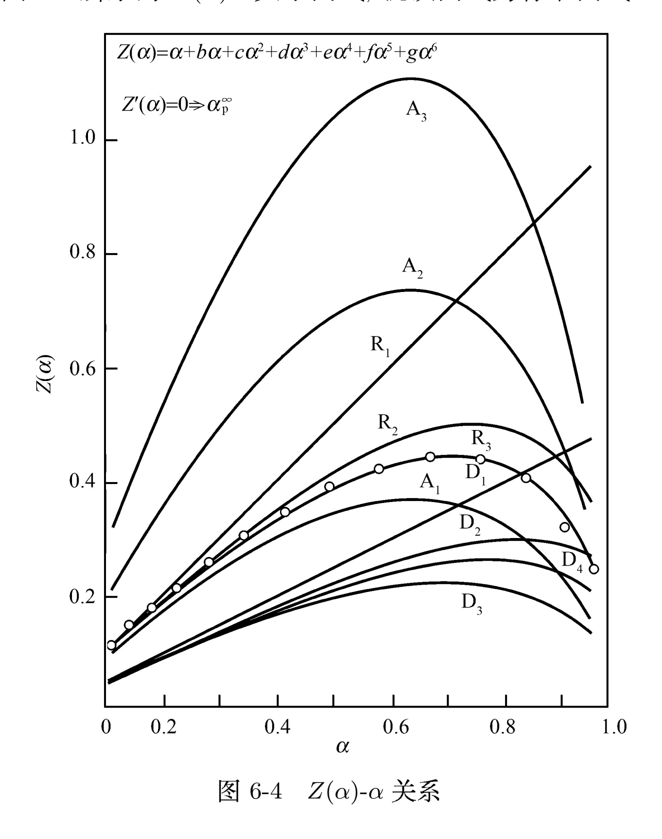


图 6-4 $Z(\alpha)$-α 关系

将实验数据：$\beta, \alpha_i, T_i, \left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,j)$ 和 Ozawa 法所得的 E 值, 代入关系式

$$Z(\alpha)=\frac{\pi(u)\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)T}{\beta}$$

作 $Z(\alpha)$-α关系曲线, 视该曲线为实验曲线.

若实验曲线与标准曲线重叠, 或实验数据点全部落在某一标准曲线上, 则判定该标准曲线对应的 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 就是最概然的动力学机理函数.

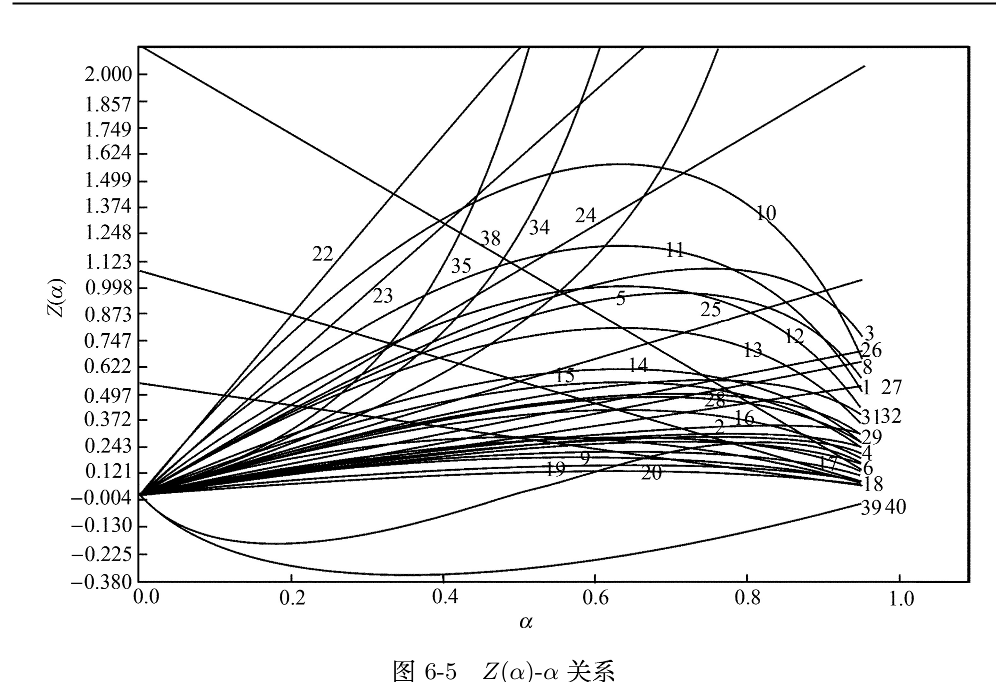


图 6-5 $Z(\alpha)$-α 关系

曲线上数字代表表 6-10 中的函数号

6.6.5 求 $\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty}$

由式 (6-21), $f(\alpha)=\dfrac{1}{G'(\alpha)}$, 满足 $Z(\alpha)=f(\alpha)G(\alpha)$ 最大值的条件式：$Z'(\alpha)=0$, 知

$$Z'(\alpha)=f'(\alpha)G(\alpha)+f(\alpha)G'(\alpha)=f'(\alpha)G(\alpha)+1 \tag{6-22}$$

和

$$-f'(\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty})G(\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty})=1 \tag{6-23}$$

式 (6-23) 也可这样导出：

由式 (6-13) 和式 (6-19), 知

$$\omega_1(\alpha)=\frac{\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)^2}=\frac{A\mathrm{e}^{-u}f(\alpha)\left[A\mathrm{e}^{-u}f'(\alpha)+\dfrac{E}{RT^2}\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right]}{\left[A\mathrm{e}^{-u}f(\alpha)\right]^2}$$

$$=\frac{1}{f(\alpha)}\left[f'(\alpha)+\frac{u\pi(u)}{G(\alpha)}\right] \tag{6-24}$$

式中, $\omega_1(\alpha)$ 为定义函数.

由 $\mathrm{d}^2\alpha/\mathrm{d}t^2=0$, 即 $\omega_1(\alpha)$=0 和 $\lim\limits_{u\to\infty} u\pi(u)=1$, 得

$$-f'(\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty})G(\alpha_{\mathrm{p}}^{\infty})=u_{\mathrm{p}}^{\infty}\pi(u_{\mathrm{p}}^{\infty})=1 \tag{6-25}$$

对 RO(n) 模式：

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n \tag{6-26}$$

当 $\alpha=\alpha_{\mathrm{p}}$, $n\neq 0$ 时, 由式 (6-26) 知

$$f'(\alpha_{\mathrm{p}})=-n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1} \tag{6-27}$$

$$G(\alpha_{\mathrm{p}})=\frac{1-(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{1-n}}{1-n} \tag{6-28}$$

式 (6-27) 和式 (6-28) 代入式 (6-25), 得

$$\alpha_{\mathrm{p}}=1-\left[1+\frac{1-n}{n}u_{\mathrm{p}}\pi(u_{\mathrm{p}})\right]^{1/n-1} \tag{6-29}$$

据此, 将 $\alpha_{\mathrm{p}},T_{\mathrm{p}},E,R$ 代入式 (6-29), 用迭代法得 n.

对 JMA(n) 模式：

$$f(\alpha)=n(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1-\frac{1}{n}} \tag{6-30}$$

对 $n<1$, $\alpha=\alpha_{\mathrm{p}}$ 的情况,

$$f'(\alpha_{\mathrm{p}})=(n-1)\left[-\ln(1-\alpha_{\mathrm{p}})\right]^{-\frac{1}{n}}-n\left[-\ln(1-\alpha_{\mathrm{p}})\right]^{1-\frac{1}{n}} \tag{6-31}$$

$$G(\alpha_{\mathrm{p}})=\left[1-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{n}} \tag{6-32}$$

式 (6-31)、式 (6-32) 和式 (6-25) 联立, 得

$$n=\frac{1-u_{\mathrm{p}}\pi(u_{\mathrm{p}})}{\ln(1-\alpha_{\mathrm{p}})+1} \tag{6-33}$$

据此, 将数据 $\alpha_{\mathrm{p}},T_{\mathrm{p}},E,R$ 代入式 (6-33), 可得 n 值.

6.6.6 求 α_{M}

对 n >1 的情况, 由 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\mathrm{e}^{-u}f(\alpha)$, 知

$$\omega_2(\alpha)=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{u}=Af(\alpha) \tag{6-34}$$

$$\omega_2'(\alpha)=Af'(\alpha) \tag{6-35}$$

式中, $\omega_2(\alpha)$ 为定义函数.

由式 (6-30) 和满足 $\omega_2(\alpha)$ 最大值的条件式：$f'(\alpha)=0$, 知

$$\alpha_{\rm M}=1-\exp\left(\frac{1-n}{n}\right) \tag{6-36}$$

据此, 将 $\alpha_{\rm M}$ 代入式 (6-36), 可得 n.

对 SB(m, n) 模式：

$$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n \tag{6-37}$$

可知

$$f'(\alpha)=m\alpha^{m-1}(1-\alpha)^n+n(1-\alpha)^{n-1}\alpha^m \tag{6-38}$$

由式 (6-34) 和满足 $\omega_2(\alpha)$ 最大值的条件式：$f'(\alpha)=0$, 得

$$\alpha_{\rm M}=\frac{m}{m+n} \tag{6-39}$$

设 $S=\dfrac{m}{n}$, 则

$$S=\frac{\alpha_{\rm M}}{1-\alpha_{\rm M}} \tag{6-40}$$

据此, 由 $\alpha_{\rm M}$ 得 S.

联立式 (6-34) 和式 (6-37), 代入 $S=\dfrac{m}{n}$, 得

$$\ln\left[\left(\frac{{\rm d}\alpha}{{\rm d}t}\right){\rm e}^u\right]=\ln A+n\ln\left[\alpha^S(1-\alpha)\right] \tag{6-41}$$

作 $\ln\left[\left(\dfrac{{\rm d}\alpha}{{\rm d}t}\right){\rm e}^u\right]$-$\ln\left[\alpha^S(1-\alpha)\right]$ 关系图, 由直线斜率得 n. 将 n 代入 $S=\dfrac{m}{n}$, 得 m.

6.6.7　用 $y(\alpha)$形状和特征值($\alpha_{\rm M}$ 和 $\alpha_{\rm p}^{\infty}$)推断最概然 $f(\alpha)$

根据 $y(\alpha)$ 形状, $y(\alpha)$ 和$Z(\alpha)$ 的特征值判定动力学机理函数的准则, 如图 6-6 所示.

6.6.8　求 A

联立式 (6-19) 和式 (6-25), 得计算 A 方程

$$A=-\frac{\beta u_{\rm p}}{T_{\rm p}f'(\alpha_{\rm p})}{\rm e}^{u_{\rm p}} \tag{6-42}$$

将 $\beta, T_{\rm p}, E, \alpha_{\rm p}$ 代入式 (6-42), 即得 A 值.

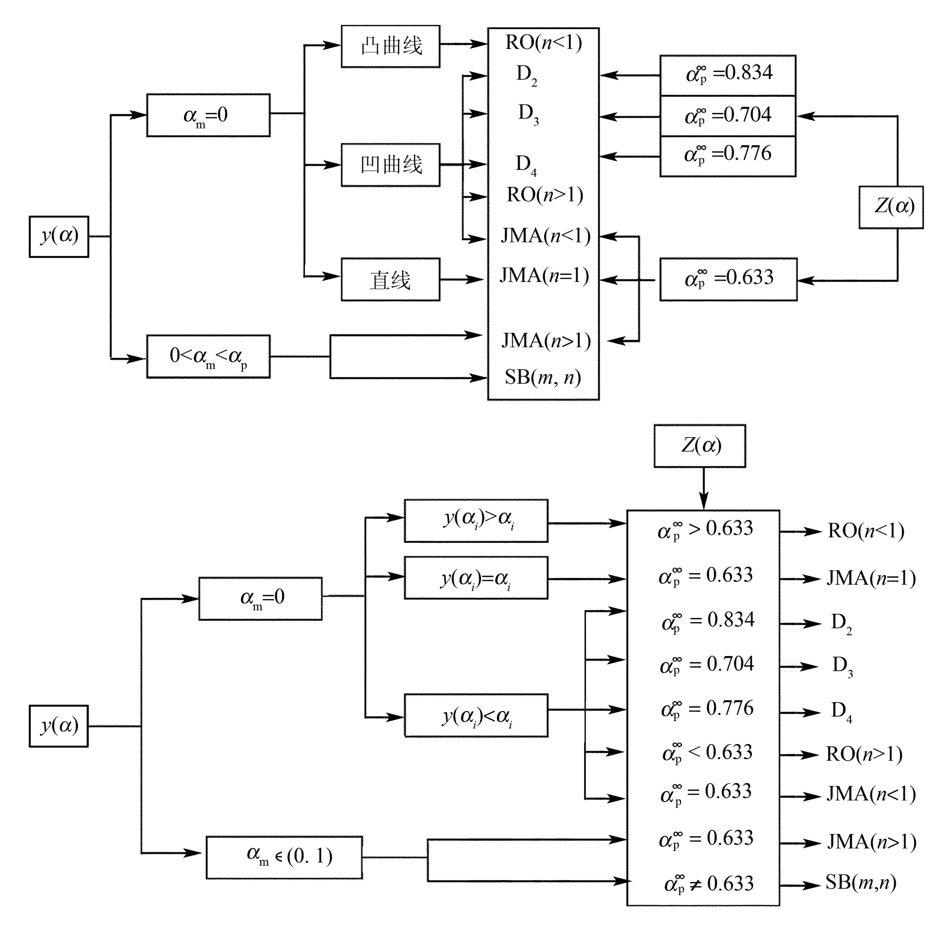


图 6-6 依据 $y(\alpha)$ 形状, $y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 的特征值判定动力学机理函数的框图

6.7 Dollimore 法[15]

Dollimore 用 Harcourt-Esson 型 (简称 H-E 型) 速率常数公式 $k = CT^m$ 代替 Arrhenius 型速率常数 $k = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 导出了求常数 C、m 的 H-E 型的微分式和积分式, 通过关系式 $k_i = CT_i^m$ 和 $k_i = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT_i}\right)$ 求得动力学参数 E 和 A.

6.7.1 H-E 型微分式

由基本方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha)$$

$$T = T_0 + \beta t$$

$$k = CT^m$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} = \frac{kf(\alpha)}{\beta} = \frac{CT^m f(\alpha)}{\beta} \tag{6-43}$$

整理式 (6-43), 并两边取对数, 得

$$\lg\left[\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i \beta}{f(\alpha_i)}\right] = \lg C + m\lg T_i \quad (i = 1, 2, \cdots, j) \tag{6-44}$$

式 (6-44) 称为 H-E 型微分式.

将原始数据：$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i, \beta, \alpha_i, f(\alpha_i), T_i$ 代入式 (6-44), 作 $\lg\left[\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i \beta}{f(\alpha_i)}\right]$-$\lg T_i$ 关系图, 用最小二乘法得 m 和 C, 通过 H-E 型关系式

$$\lg k_i = \lg C + m\lg T_i \tag{6-45}$$

得数据：T_i, $k_i(i = 1, 2, \cdots, j)$, 再由 Arrhenius 关系式 $\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT_i}$, 得 E 和 A.

6.7.2　H-E 型积分式

由基本方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha)$$

$$T = T_0 + \beta t$$

$$k = CT^m$$

知

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{C}{\beta}\int_{T_1}^{T} T^m \mathrm{d}T = \frac{C}{\beta(m+1)}T^{m+1} + D = BT^{m+1} + D \xlongequal{设D=0} BT^{m+1} \tag{6-46}$$

和

$$\lg G(\alpha_i) = \lg B + (m+1)\lg T_i \tag{6-47}$$

其中

$$B = \frac{C}{\beta(m+1)} \tag{6-48}$$

式 (6-46) 和式 (6-47) 称为 H-E 型积分式.

将 $\alpha_i, G(\alpha_i), T_i(i=1, 2, \cdots, j)$ 代入式 (6-47), 作 $\lg G(\alpha_i)$-$\lg T_i$ 关系图, 用最小二乘法得 m 和 B 值, 由式 (6-48) 得 C 值, 由 H-E 型关系式

$$\lg k_i = \lg C + m \lg T_i$$

得数据 $T_i, k_i(i=1, 2, \cdots, j)$, 再由关系式 $\ln k_i = \ln A - \dfrac{E}{RT_i}$, 得 E 和 A.

6.7.3 用 TG/DTG 曲线形状和特征值推断最概然 $f(\alpha)$

1996 年, Dollimore 提出了根据图 6-7 定义的 TG/DTG 曲线的形状 [特征点 T_i 和 T_f 处曲线的变化情况：缓慢变化 (diffuse) 或突变 (sharp)(分别用 $T_{i(d)}, T_{f(s)}, T_{f(d)}$ 或 $T_{i(s)}$)], 峰高之半两侧宽度比 ($\Delta LoT/\Delta HiT$) 和特征值 α_m、半峰宽, 提出了表 6-12 和图 6-8 所示的判别定最概然 $G(\alpha)$ 的准则, 在无机物热分解过程机理推测中收到良好效果.

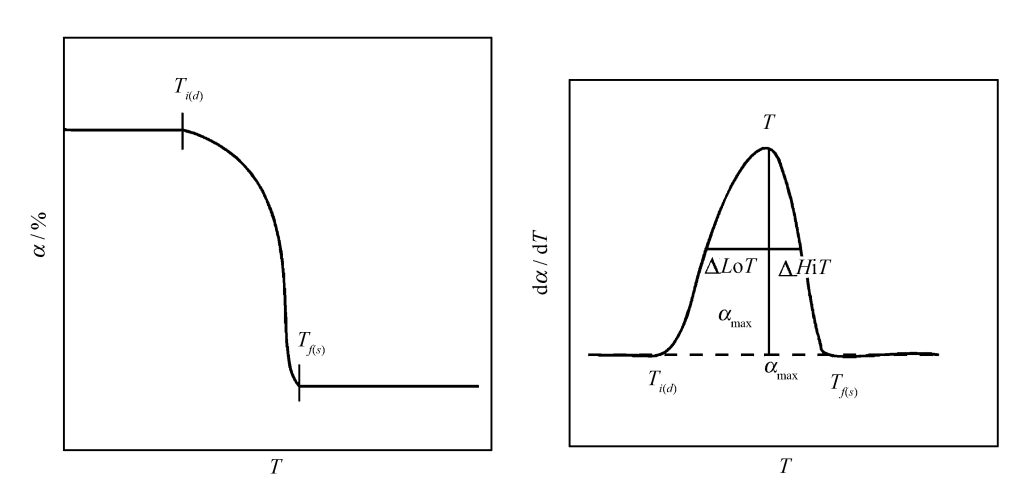


图 6-7 定义 TG/DTG 曲线的形状和特征值的示意图

表 6-12 根据 TG/DTG 曲线形状推测动力学机理函数一览表

机理函数	T_i, T_f 处的特点	$\Delta LoT/\Delta HiT$
A_2, A_3, A_4	$T_{i(s)}, T_{f(s)}$	≈ 1
R_2, R_3, D_1, D_2, D_3, D_4	$T_{i(d)}, T_{f(s)}$	$\gg 1$
F_1, F_2, F_3	$T_{i(d)}, T_{f(d)}$	≈ 1

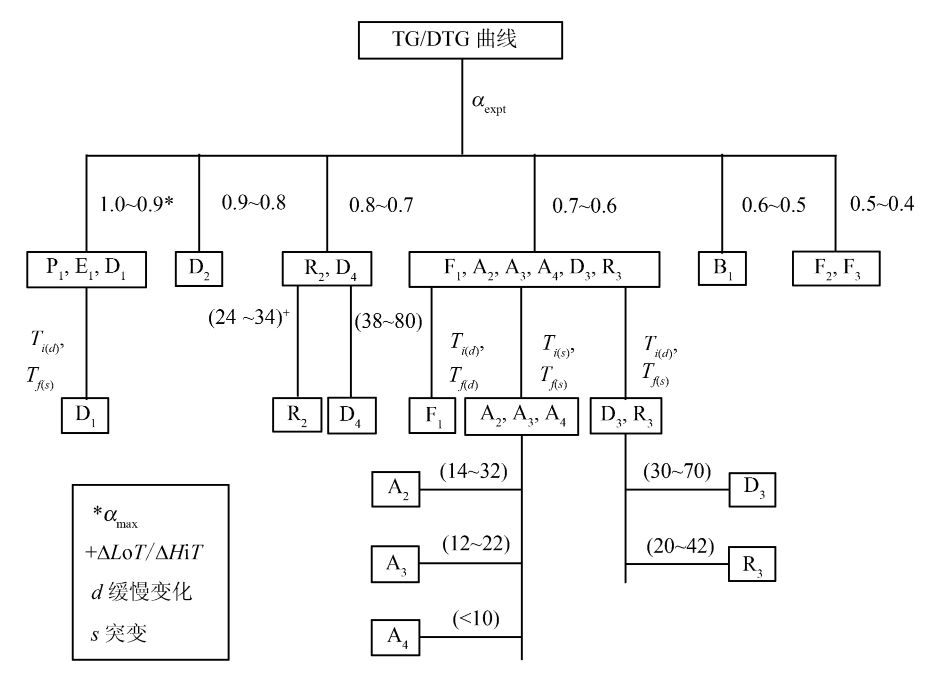


图 6-8　根据 TG/DTG 曲线形状和特征值推断动力学机理函数过程的示意图

6.8　Popescu 法[55]

6.8.1　用 “$G(\alpha)_{mn}$-$\frac{1}{\beta}$” 直线关系推断最概然 $G(\alpha)$

1996 年, Popescu 提出了一种新的多重扫描法, 测定不同 β 下的一组 TG 曲线, 采集如图 6-9 所示的不同 $\beta_i(i=1,2,\cdots,5)$ 下 T_m 和 T_n 时的数据：

$(\alpha_{m1},\alpha_{n1}),\cdots,(\alpha_{m5},\alpha_{n5})$, 以及 α_m 和 α_n 时的数据：$(T_{m1},T_{n1}),\cdots,(T_{m5},T_{n5})$. 对动力学积分式做最简近似处理, 得

$$G(\alpha)_{mn}=\int_{\alpha_m}^{\alpha_n}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}\int_{T_m}^{T_n}k(T)\mathrm{d}T=\frac{1}{\beta}I(T)_{mn}$$
$$=\frac{A}{\beta}\int_{T_m}^{T_n}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{A}{\beta}(T_n-T_m)\exp\left(-\frac{E}{RT_\xi}\right)=\frac{A}{\beta}H(T)_{mn} \tag{6-49}$$

其中

$$I(T)_{mn}=\int_{T_m}^{T_n}k(T)\mathrm{d}T \tag{6-50}$$

$$H(T)_{mn}=(T_n-T_m)\exp\left(-\frac{E}{RT_\xi}\right) \tag{6-51}$$

$$T_\xi = \frac{T_m + T_n}{2} \tag{6-52}$$

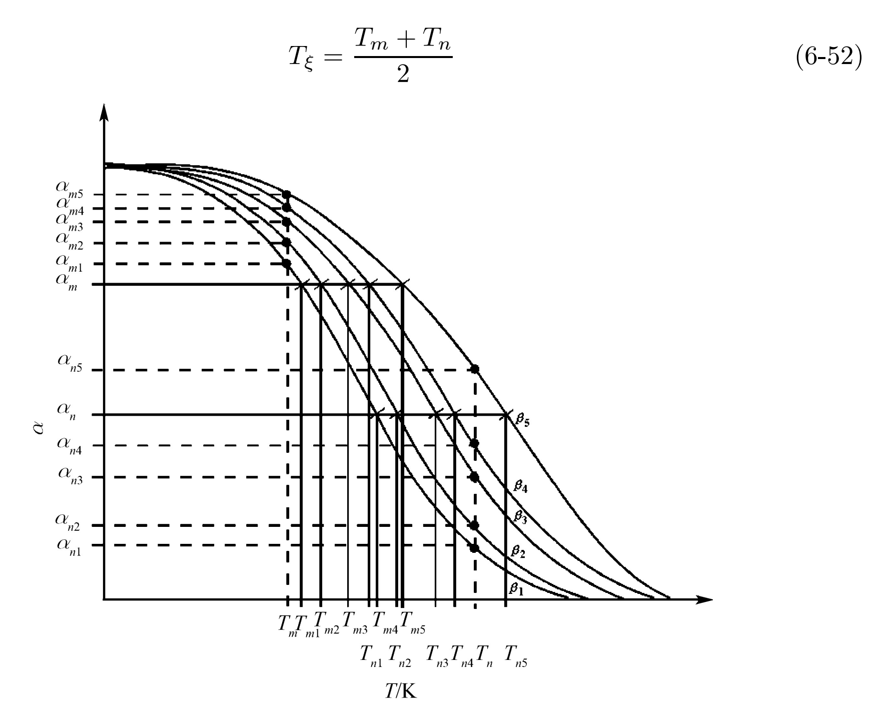


图 6-9 Popescu 法采集 TG 曲线数据示意图

于是, 由关系式

$$G(\alpha)_{mn} = \frac{1}{\beta} I(T)_{mn}$$

或

$$G(\alpha)_{mn} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mn}$$

知：在合理 β 和 α 值范围内 (图 6-10), $f(\alpha)$ 和 $k(T)$ 形式都不变, $G(\alpha)_{mn}$-$1/\beta_i$ 关系为通过坐标原点的直线. 若实验数据和采用的 $G(\alpha)$ 满足以 $G(\alpha)$-$1/\beta$关系为一条截距趋向于零的直线, 则这个 $G(\alpha)$ 就是反映真实化学过程的动力学机理函数.

6.8.2 求 *E*、*A*

对式 (6-49) 取对数, 得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) = \ln\left[\frac{A}{G(\alpha)_{mn}}\right] - \frac{E}{RT_\xi} \tag{6-53}$$

作 $\ln\left(\dfrac{\beta}{T_n - T_m}\right)$ 与 $\dfrac{1}{T_\xi}$ 关系图, 由直线斜率求 E, 截距求 A.

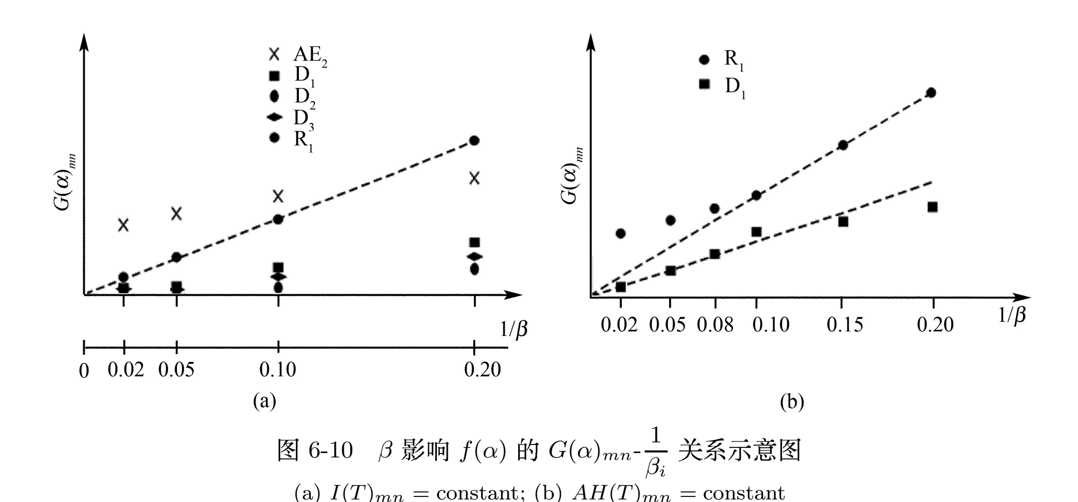


图 6-10　β 影响 $f(\alpha)$ 的 $G(\alpha)_{mn}$-$\dfrac{1}{\beta_i}$ 关系示意图

(a) $I(T)_{mn} = \text{constant}$; (b) $AH(T)_{mn} = \text{constant}$

Popescu 法的特点在于确定最概然 $G(\alpha)$ 时, 既未引入温度积分的任何近似, 又未考虑 $k(T)$ 的具体形式 [此处系指通过关系式 $G(\alpha)_{mn}=\dfrac{1}{\beta}\displaystyle\int_{T_m}^{T_n} k(T)\mathrm{d}T=\dfrac{1}{\beta}I(T)_{mn}$, 由 $G(\alpha)_{mn}$ - $\dfrac{1}{\beta_i}$ 关系确定 $G(\alpha)$]. 与同属多重扫描法的 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法相比, 分析 TA 数据时, FWO 法用相同α处的 T, $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$, 而 Popescu 法用相同 T 处的α. 由于前者称等转化率的 FWO 法, 因此, 后者又被称为 “变异的”FWO 法.

6.9　Leyko-Maciejewski-Szuniewicz 法[183]

由反应速率方程

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{ji} = A\exp\left(-\frac{E_i}{RT_{ji}}\right)f(\alpha_i) \tag{6-54}$$

式中, 下标 j 表示不同β的 TA 曲线; 下标 i 表示第 j 条 TA 曲线的数据：$\alpha = \alpha_i$ 时, $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_j$, $T_j(j = 1, 2, \cdots, l)$；E_i 表示 $\alpha = \alpha_i$ 时的表观活化能.

对单一 TA 曲线,

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i = A\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)f(\alpha_i) = \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)c \tag{6-55}$$

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i = \ln c - \frac{E}{RT_i} \tag{6-56}$$

其中

$$c = Af(\alpha_i) \tag{6-57}$$

将不同 α_i 对应的数据 $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i T_i(i=1,2,\cdots,l)$ 代入式 (6-56), 则由 $\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$-$\frac{1}{T_i}$ 的直线关系, 从斜率得 E, 截距得 c.

对多条 TA 曲线,

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{ji} = A\exp\left(-\frac{E}{RT_{ji}}\right)f(\alpha_j) = \exp\left(-\frac{E}{RT_{ji}}\right)c_i \tag{6-58}$$

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{ji} = \ln c_i - \frac{E}{RT_{ji}} \tag{6-59}$$

其中

$$c_i = Af(\alpha_i) \tag{6-60}$$

将不同 β, 同一 α_i 时的数据 $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_j T_j(j=1,2,\cdots,l)$ 代入式 (6-59), 则由 $\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{ji}$-$\frac{1}{T_{ji}}$ 的直线关系, 从斜率求 E, 截距得 c_i.

选择不同形式 $f(\alpha)$, 由式 (6-59) 和式 (6-60) 确定相应 A 值, 将 E、A 及所选 $f(\alpha)$ 代入式 (6-54), 求 $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{cal}}$, 将此值与实验值比较, 确定最小方差, 视方差最小所对应的 $f(\alpha)$ 为最概然的动力学机理函数.

6.10 Blazejowski 法[184a]

从方程

$$G(\alpha) = \frac{T-T_0}{\beta}AT^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-61}$$

$$G(\alpha) = \frac{T-T_0}{\beta}A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-62}$$

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = f(\alpha)AT^b\left[1+\left(\frac{b}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)(T-T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-63}$$

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = f(\alpha)A\left[1+\frac{E}{RT^2}(T-T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-64}$$

知

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^b(T-T_0)}\right] = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \tag{6-65}$$

$$\varDelta = \frac{A}{\beta} = \frac{G(\alpha)}{T^b(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \tag{6-66}$$

$$\varDelta^* = A = \frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{f(\alpha) = \left[1 + \frac{E}{RT^2}(T - T_0)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \tag{6-67}$$

式中, $\varDelta$ 和 $\varDelta^*$ 为定义函数.

由 $\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^b(T-T_0)}\right]$-$\frac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距求 A.

由实验条件和已知反应, 可知式 (6-66) 和式 (6-67) 左端为常数. 若 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$, E, T_0 和 b 选择合理, 则式 (6-66) 和式 (6-67) 右端也必然为常数.

若定义 ν, δ:

$$\nu = \frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\varDelta_i - \overline{\varDelta}\right|}{\overline{\varDelta}} \tag{6-68}$$

$$\delta = \frac{\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\varDelta_i - \overline{\varDelta}\right)^2}}{\overline{\varDelta}} \tag{6-69}$$

作选择合理 $f(\alpha)$ 的判据, 则对给定的反应机理, 设定 T_0 和 b, 变更 E 使算得的 ν 和 δ 最小. 式 (6-68) 和式 (6-69) 中, $\overline{\varDelta} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\varDelta_i$, N 为数据点数. 一般来说, 使 ν 和 δ 等于零或最小的 E 就是合理的 E, 相应的 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$ 就是最概然的动力学机理函数.

6.11　CRTA 法[87]

令 $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = C$(常数). 因此, 由反应速率方程

$$C = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6-70}$$

可知

$$\ln\left[\frac{1}{f(\alpha)}\right] = \ln\left(\frac{A}{C}\right) - \frac{E}{RT} \tag{6-71}$$

$$\ln C_i = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT_i} \quad (i = 1, 2, \cdots, l) \tag{6-72}$$

$$E = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{C_1}{C_2} \tag{6-73}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\left[\frac{E\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}}{RT^2}+Af'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \tag{6-74}$$

式中, C_i 和 T_i 为某一 α处的反应速率和温度; C_1 和 C_2 为预选设定的两个反应速率, 如图 6-11 中的 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1$ 和 $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2$; T_1 和 T_2 分别为等 α 处的两个温度.

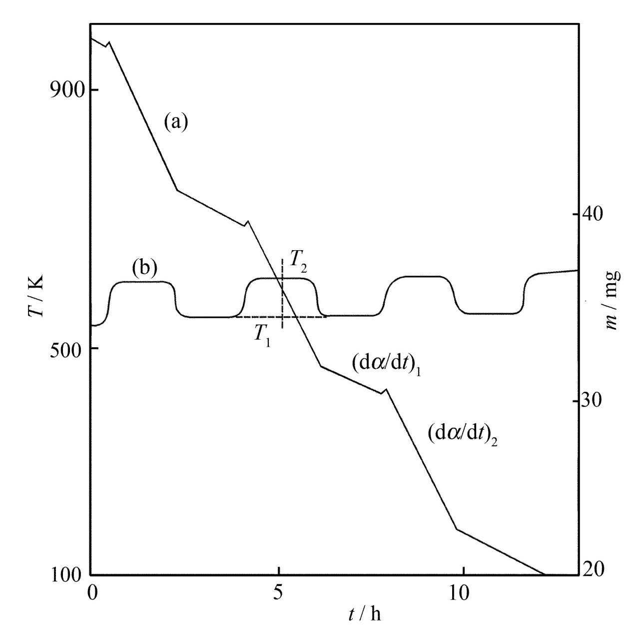


图 6-11 白云石热分解的典型跳跃速率示意图

(a)m-t 曲线; (b)T-t 曲线

若式 (6-70)、式 (6-74) 和 $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}=0$ 联立, 则有

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\frac{1}{T^2}=-\frac{RC}{E}\frac{f'(\alpha)}{f(\alpha)} \tag{6-75}$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{0.5}\frac{1}{T_{0.5}^2}=-\frac{RC}{E}\frac{f'(0.5)}{f(0.5)} \tag{6-76}$$

式中, $T_{0.5}$ 为对应于α=0.5 时的温度.

由此可知: 最概率 $f(\alpha)$ 既可由实验曲线与标准曲线的叠合程度决定, 也可由式 (6-71), 通过 $\ln\left[\dfrac{1}{f(\alpha)}\right]$-$\dfrac{1}{T}$ 关系的直线相关性大小决定; 由式 (6-71) 斜率求 E, 截

距得 A. 由式 (6-72), 通过 $\ln C_i$-$\dfrac{1}{T_i}$ 关系的直线斜率求 E, 截距得 A. 由式 (6-73) 直接求 E.

联立式 (6-75) 和式 (6-76), 得

$$\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{0.5}}\left(\frac{T_{0.5}}{T}\right)^2=\frac{f'(\alpha)}{f(\alpha)}a \tag{6-77}$$

式中, $\alpha=f(0.5)/f'(0.5)$, 对于给定的 $f(\alpha)$, 其值为常数, 如表 6-13 所示.

表 6-13　常用固相热分解反应动力学的机理函数 $f(\alpha)$、$f'(\alpha)$ 和常数 a 值

机理	$f(\alpha)$	$f'(\alpha)$	a
R_2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$\dfrac{-1}{2(1-\alpha)^{1/2}}$	-1
R_3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$\dfrac{-2}{3(1-\alpha)^{1/3}}$	$-3/4$
F_1	$(1-\alpha)$	-1	$-1/2$
A_2	$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}(1-\alpha)$	$\dfrac{2\ln(1-\alpha)+1}{[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}}$	-1.7943
A_3	$3[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}(1-\alpha)$	$\dfrac{3\ln(1-\alpha)+2}{[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}}$	-13.0879
D_2	$\dfrac{-1}{\ln(1-\alpha)}$	$\dfrac{-1}{[\ln(1-\alpha)]^2(1-\alpha)}$	-0.3466
D_3	$\dfrac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]}$	$\dfrac{1/2-(1-\alpha)^{-1/3}}{\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2}$	-0.2565
D_4	$\dfrac{3}{2\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]}$	$\dfrac{-1}{2\left[(1-\alpha)^{1/3}-1\right]^2(1-\alpha)^{2/3}}$	-0.3094

将式 (6-70)：$\mathrm{d}t=\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{c}$, 代入式 (6-77), 得

$$w(\alpha)=\frac{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_{0.5}}\left(\frac{T_{0.5}}{T}\right)^2=a\frac{f'(\alpha)}{f(\alpha)} \tag{6-78}$$

式中, $w(\alpha)$ 为定义函数; $\dfrac{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_{0.5}}$ 为比速. $w(\alpha)$ 与 α 关系的标准曲线示于图 6-12 和图 6-13 中, 由实验曲线与标准曲线的重叠程度确定最概然 $f(\alpha)$.

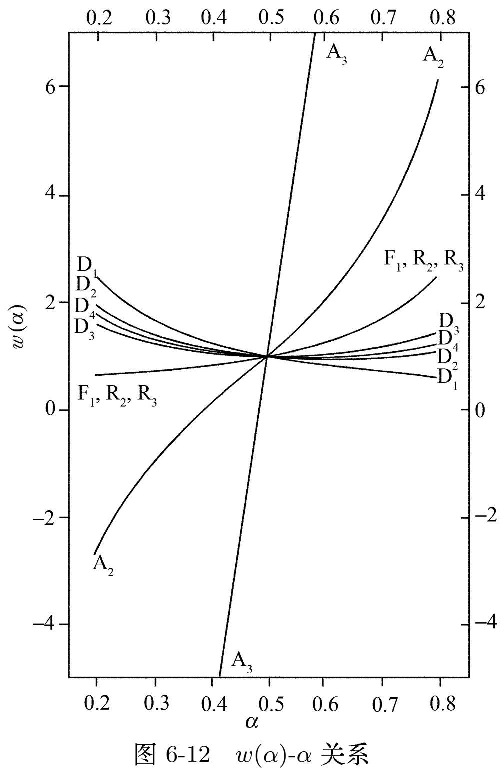


图 6-12 $w(\alpha)$-α 关系

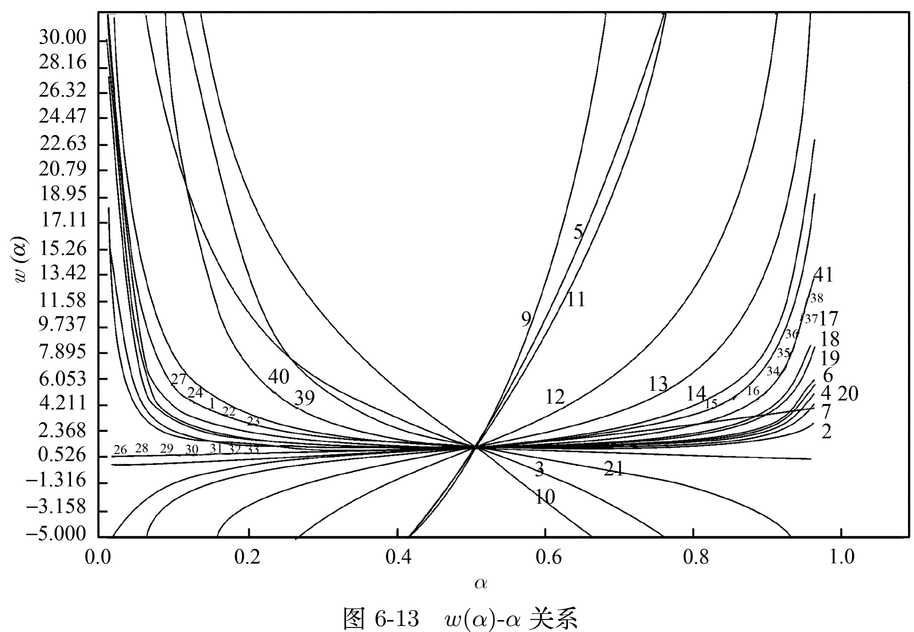


图 6-13 $w(\alpha)$-α 关系

曲线上的数字代表表 6-10 中的函数号

6.12　双等双步法[184(b)~(e)]

张建军和任宁在等转化率法和变异等转化率法的基础上提出了一种新的热分析动力学数据处理方法 —— 双等双步法. 该法的优点是活化能与机理函数分别求取：

(1) 最概然 $G(\alpha)$ 的确定. 将 Flynn-Wall-Ozawa 方程

$$\lg\beta=\lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right]-2.315-0.4567\frac{E}{RT}\tag{4-18}$$

改写为

$$\lg G(\alpha)=\left[\lg\left(\frac{AE}{R}\right)-2.315-0.4567\frac{E}{RT}\right]-\lg\beta=a+b\lg\beta\tag{6-79}$$

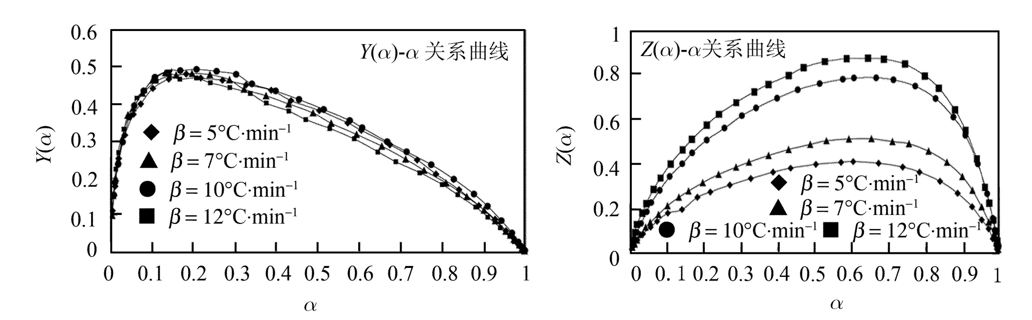
将几条 TA 曲线上同一温度处的 α 值和表 6-10 中的不同机理函数 $G(\alpha)$ 以及不同的升温速率代入方程 (6-79), 以 $\lg G(\alpha)$-$\lg\beta$ 关系线性回归, 得不同温度下直线的线性相关系数 r、直线斜率 b 和截距 a. 若 r 较好, b 接近 -1, 则对应的 $G(\alpha)$ 就是最概然机理函数.

(2)E 和 A 的计算. 将几条不同升温速率 TA 曲线上同一 α处的 T 值和 β 值以及确定的 $G(\alpha)$ 代入方程 (4-18), 由 $\lg\beta$-$1/T$ 关系线性回归, 从斜率求 E, 从截距求 A.

习　题

[6-1]　若燃烧催化剂 A 的脱水反应 [$A\cdot H_2O(s)\longrightarrow A(s)+H_2O(g)$]失重速率 $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$- 时间 ($t$) 曲线服从微分速率方程：$\frac{d\alpha}{dt}=k(T)\,\alpha^m(1-\alpha)^n$, 曲线上最大速率 $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$ 值所对应的 α 为 α_M, 则 α_M 与经验函数 $f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$ 的指数 (m 和 n) 间有关系式：$\alpha_M=\frac{m}{m+n}$, 试证明之.

[6-2]　根据固态硫酸锂一水合物脱水过程的 $Y(\alpha)$-α 和 $Z(\alpha)$-α 关系曲线：

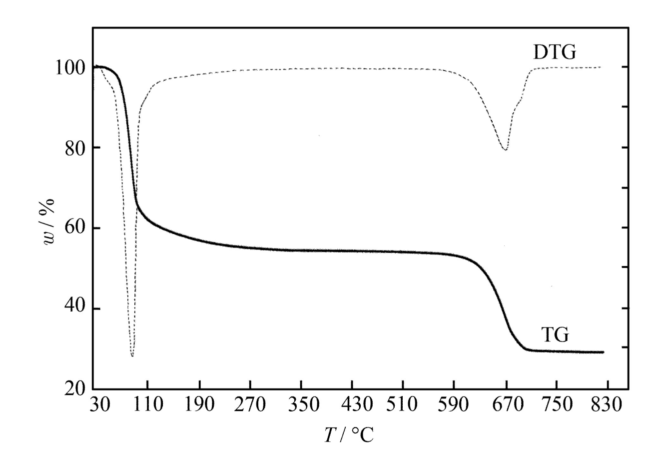


以及函数 $Y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 的特征值：

$\beta/(°C\cdot min^{-1})$	α_M	α_p^∞	α_p
5	0.1891	0.5884	0.5880
7	0.1620	0.6273	0.6079
10	0.1712	0.6326	0.6065
12	0.1583	0.6301	0.5734

判断不同升温速率下的动力学机理函数.

[6-3] $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 在升温速率为 $5°C\cdot min^{-1}$ 时的热分解过程分两步进行, 如下图所示.



第一步分解在 37.5～270°C 范围内进行, 失重 45.04%；第二步分解发生在 573.77～708.77°C 范围内进行, 失重 24.43%，试推断此条件下 $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 的热分解机理.

[6-4] 根据 β 为 $3°C\cdot min^{-1}$、$5°C\cdot min^{-1}$、$10°C\cdot min^{-1}$ 的 TG-DTG 曲线得到 $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 第二步分解反应的 DTG 峰温 (T_p)、特征点 T_i 和 T_f 处曲线的缓慢 (diffuse) 或突变 (sharp),α_{max}、DTG 曲线峰高之半两侧宽度比 $\Delta LoT/\Delta HiT$ 及半峰宽数据值：

序号	$\beta/(°C\cdot min^{-1})$	$T_p/°C$	T_i处曲线的变化	T_f处曲线的变化	α_{max}	$\Delta LoT/\Delta HiT$	半峰宽/°C
1	3	647.50	缓慢变化	突变	0.6239	12.294	45.2
2	5	672.52	缓慢变化	突变	0.6757	2.238	42.1
3	10	675.00	缓慢变化	突变	0.6182	2.007	45.4

推断第二步分解反应的最概然动力学机理函数.

[6-5] 从配合物 $Pb_{0.25}Ba_{0.75}(TNR)\cdot H_2O$ 的非等温 DSC 曲线采集到的脱水过程数据如下：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_i\times10^4/\mathrm{s}^{-1}$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$
			$\beta=0.0833\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ 1)		
1	425.65	0.0009	0.0063	0.6470	0.7767
2	428.15	0.0047	0.0146	1.4999	1.800
3	430.65	0.0116	0.0250	2.568	3.082
4	433.15	0.0222	0.0368	3.779	4.537
5	435.65	0.0379	0.0521	5.351	6.423
6	438.15	0.0594	0.0737	7.569	9.086
7	440.65	0.0891	0.1010	10.37	12.45
8	443.15	0.1275	0.1330	13.66	16.40
9	445.65	0.1777	0.1676	17.21	20.66
10	448.15	0.2385	0.2019	20.74	24.89
11	450.65	0.3101	0.2313	23.75	28.52
12	453.15	0.3902	0.2588	26.58	31.91
13	455.65	0.4784	0.2805	28.81	34.58
14	458.15	0.5722	0.2945	30.24	36.31
15	460.15	0.6690	0.2966	30.46	36.57
16	463.15	0.7652	0.2874	29.52	35.43
17	465.15	0.8551	0.2542	26.11	31.34
18	468.15	0.9308	0.1895	19.46	23.36
19	470.65	0.9800	0.0819	8.411	10.10
20	473.15	0.9971	0.0056	0.5751	0.6904
			$\beta=0.025\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ 2)		
1	430.65	0.0005	0.0195	2.566	1.026
2	433.15	0.0029	0.0295	3.882	1.553
3	433.65	0.0058	0.0415	5.461	2.184
4	438.15	0.0116	0.0555	7.303	2.921
5	440.65	0.0181	0.0700	9.211	3.684
6	443.15	0.0285	0.0875	11.51	4.605
7	445.65	0.0395	0.1060	13.95	5.579
8	448.15	0.0552	0.1305	17.17	6.868
9	450.65	0.0726	0.1585	20.86	8.342
10	453.15	0.0961	0.1915	25.20	10.08
11	455.65	0.1234	0.2319	30.51	12.21
12	458.15	0.1572	0.2829	37.22	14.89
13	460.65	0.1989	0.3430	45.13	18.05
14	463.15	0.2500	0.4090	53.82	21.53
15	465.65	0.3088	0.4789	63.01	25.21

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_i\times 10^4/\mathrm{s}^{-1}$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
			$\beta=0.025\mathrm{K\cdot s^{-1}}$ 2)		
16	468.15	0.3751	0.5436	71.53	28.61
17	470.65	0.4503	0.5987	78.78	31.51
18	473.15	0.5326	0.6405	84.28	33.71
19	470.65	0.6193	0.6623	87.14	34.86
20	478.15	0.7079	0.6680	87.89	35.16
21	480.65	0.7954	0.6399	84.20	33.68
22	483.15	0.8763	0.5631	74.09	29.64
23	485.65	0.9421	0.4023	52.93	21.17
24	488.15	0.9809	0.1755	23.09	9.237
25	490.65	0.9961	0.0385	5.066	2.026
26	493.15	0.9993	0.0065	0.8553	0.3421

1) $T_0=423.15\mathrm{K}$; $H_0=97.37\mathrm{mJ}$.

2) $T_0=423.15\mathrm{K}$; $H_0=76.00\mathrm{mJ}$.

(1) 试用普适积分法、A-B-S-W 法和微分方程法计算该脱水过程的动力学参数.

(2) 通过所得动力学参数的比较, 逻辑选择确定该脱水过程的最概然机理函数和相应的动力学参数.

(3) 写出描述该配合物脱水反应的非等温动力学方程.

[6-6] 根据非等温 TG-DTG 试验所得的 $\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$ 和 $\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$ 的脱水反应数据：

数据点	T/K	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
$\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$:$m_\mathrm{s}=4.4103$ mg; $\beta=10^\circ\mathrm{C\cdot min^{-1}}$; 气氛 $\mathrm{N_2}$, 150 $\mathrm{mL\cdot min^{-1}}$;$m_\mathrm{L}=4.0487$ mg; $H_0=856.48$ mJ			
1	408.87	0.1321	3.9656
2	410.84	0.1961	5.0051
3	411.80	0.2351	5.7769
4	412.75	0.2787	6.4624
5	413.73	0.3311	7.4008
6	414.66	0.3870	8.0750
7	415.63	0.4504	8.7514
8	416.55	0.5159	9.3319
9	417.47	0.5844	9.6954
10	418.40	0.6558	9.8528
11	419.37	0.7292	9.5574
12	420.33	0.7966	8.9853
13	421.35	0.8604	7.640
14	422.36	0.9100	5.9795

续表

CsNTO·H_2O: m_s=12.1004 mg; $\beta = 10°C \cdot min^{-1}$; 气氛$N_2$,150 mL· min^{-1}; m_L=11.3280 mg; $H_0 = 2296.93$ mJ			
数据点	T/K	α	$(d\alpha/dT) \times 10^3/K^{-1}$
1	372.98	0.1242	3.4418
2	375.36	0.2313	4.4902
3	377.98	0.3432	5.1126
4	378.82	0.4242	5.4413
5	380.23	0.5094	5.6772
6	382.40	0.6438	5.8363
7	383.88	0.7325	5.7386
8	386.23	0.8596	5.0526

逻辑选择在一定程度上可信的最概然机理函数和相应的动力学参数.

[6-7]　试用表 6-14 中列出的动力学分析方法处理表 6-15 中列出的 $Pr[(C_5H_8NS_2)_3(C_{12}H_8N_2)]$ 的非等温 TG-DTG 数据.

表 6-14　动力学分析用方程

方法	方程
一般积分法	$\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T_2}\right] = \ln\left[\left(\dfrac{AR}{\beta E}\right)\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\right]\dfrac{E}{RT}$
普适积分法	$\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T-T_0}\right] = \ln\dfrac{A}{\beta} - \dfrac{E}{RT}$
MacCallum-Tanner 法	$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\dfrac{AE}{\beta R}\right) - 0.4828E^{0.4357} - \dfrac{0.449-0.217E}{0.001T}$
Šatave-Šesták 法	$\lg G(\alpha) = \lg\left(\dfrac{AE}{\beta R}\right) - 2.315 - \dfrac{0.4567E}{RT}$
Agrawal 法	$\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left\{\left(\dfrac{AE}{\beta R}\right)\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\Big/\left[1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2\right]\right\} - \dfrac{E}{RT}$
Starink 法	$\ln\left[\dfrac{\beta}{T^{1.8}}\right] = C_s - \dfrac{E}{RT}$
Ozawa-Doyle 法	$\lg\beta_i = \lg\left[\dfrac{AE}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567\left(\dfrac{E}{RT_i}\right)$
Kissinger 法	$\ln\left(\dfrac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\dfrac{AR}{E}\right) - \dfrac{E}{RT_{pi}}$

表 6-15　$Pr[(C_5H_8NS_2)_3(C_{12}H_8N_2)]$ 的热分解数据

$5.0°C \cdot min^{-1}$			$10.0°C \cdot min^{-1}$			$15.0°C \cdot min^{-1}$			$20.0°C \cdot min^{-1}$		
T/°C	α_i	$(d\alpha/dT)$ /K^{-1}	T/°C	α_i	$(d\alpha/dT)$ /K^{-1}	T/°C	α_i	$(d\alpha/dT)$ /K^{-1}	T/°C	α_i	$(d\alpha/dT)$ /K^{-1}
279	0.1548	0.6200	283	0.0996	0.2719	291	0.1124	0.3367	302	0.1123	0.4509
280	0.1637	0.6758	285	0.1077	0.3174	293	0.1225	0.3951	304	0.1256	0.5190
281	0.1732	0.7343	287	0.1176	0.3715	295	0.1344	0.4616	306	0.1408	0.5920

续表

5.0°C · min^{-1}			10.0°C · min^{-1}			15.0°C · min^{-1}			20.0°C · min^{-1}		
T/°C	α_i	(dα/dT)/K^{-1}	T/°C	α_i	(dα/dT)/K^{-1}	T/°C	α_i	(dα/dT)/K^{-1}	T/°C	α_i	(dα/dT)/K^{-1}
282	0.1837	0.7956	289	0.1285	0.4359	297	0.1481	0.5361	308	0.1582	0.6683
283	0.1951	0.8596	291	0.1419	0.5189	299	0.1640	0.6168	310	0.1777	0.7454
284	0.2075	0.9305	293	0.1569	0.6082	301	0.1825	0.7022	312	0.1995	0.8219
285	0.2206	0.9982	295	0.1756	0.7018	303	0.2033	0.7898	314	0.2231	0.8960
286	0.2347	1.0670	297	0.1967	0.8028	305	0.2266	0.8788	316	0.2490	0.9680
287	0.2499	1.1380	299	0.2203	0.9022	307	0.2524	0.9691	318	0.2767	1.0410
288	0.2660	1.2100	301	0.2472	1.0060	309	0.2808	1.0650	320	0.3063	1.1120
289	0.2832	1.2760	303	0.2769	1.1180	311	0.3115	1.1520	322	0.3384	1.1790
290	0.3015	1.3490	305	0.3095	1.2210	313	0.3449	1.2290	324	0.3719	1.2430
291	0.3207	1.4150	307	0.3451	1.3210	315	0.3805	1.3030	326	0.4072	1.2990
292	0.3408	1.4850	309	0.3832	1.4110	317	0.4183	1.3770	328	0.4438	1.3530
293	0.3618	1.5540	311	0.4241	1.5050	319	0.4579	1.4540	330	0.4819	1.4050
294	0.3837	1.6220	313	0.4677	1.5950	321	0.4997	1.5230	332	0.5214	1.4670
295	0.4067	1.6900	315	0.5139	1.6760	323	0.5433	1.5980	334	0.5622	1.5400
296	0.4307	1.7650	317	0.5621	1.7590	325	0.5885	1.6610	336	0.6054	1.6060
297	0.4556	1.8280	319	0.6126	1.8440	327	0.6373	1.7150	338	0.6525	1.6600
298	0.4813	1.8970	321	0.6654	1.9340	329	0.6851	1.7610	340	0.6988	1.6910
299	0.5080	1.9540	323	0.7213	1.9970	331	0.7349	1.7880	342	0.7459	1.6740
300	0.5357	2.0140	325	0.7789	1.9980	333	0.7864	1.7880	344	0.7935	1.6020
301	0.5640	2.0710	327	0.8362	1.8730	335	0.8370	1.6890	346	0.8381	1.4510
302	0.5930	2.1320	329	0.8896	1.5540	337	0.8860	1.4650	348	0.8765	1.2140
303	0.6229	2.1850	331	0.9308	1.1430	339	0.9239	1.1330	350	0.9074	0.9159
T_0 = 224°C			T_0 = 235°C			T_0 = 240°C			T_0 = 252°C		
$T_{\rm p}$ = 306.43°C			$T_{\rm p}$ = 324.07°C			$T_{\rm p}$ = 332.09°C			$T_{\rm p}$ = 340.19°C		

逻辑选择在一定程度上可信的 $f(\alpha)$、E 和 A.

[6-8] 4- 羟基 -3,5- 二硝基吡啶铜盐 4HDNPCu 主放热分解反应的 TG 数据如下：

β = 2.0°C · min^{-1}				β = 5.0°C · min^{-1}				β = 10.0°C · min^{-1}				β = 20.0°C · min^{-1}			
T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α
310	0.0002	320	0.0152	327	0.0002	337	0.0222	346	0.0014	356	0.0206	343	0.0002	353	0.0153
311	0.0006	321	0.0184	328	0.0007	338	0.0272	347	0.0021	357	0.0251	344	0.0006	354	0.0187
312	0.0011	322	0.0225	329	0.0014	339	0.0329	348	0.0029	358	0.0305	345	0.0012	355	0.0225
313	0.0019	323	0.0272	330	0.0025	340	0.0396	349	0.0039	359	0.0368	346	0.0019	356	0.0268
314	0.0027	324	0.033	331	0.0039	341	0.0471	350	0.0051	360	0.044	347	0.0030	357	0.0316
315	0.0039	325	0.0394	332	0.0057	342	0.0556	351	0.0066	361	0.0522	348	0.0042	358	0.0369
316	0.0054	326	0.0467	333	0.0078	343	0.0653	352	0.0085	362	0.0617	349	0.0058	359	0.0429
317	0.0071	327	0.055	334	0.0107	344	0.0764	353	0.0107	363	0.0725	350	0.0076	360	0.0495
318	0.0093	328	0.0638	335	0.014	345	0.0887	354	0.0135	364	0.0851	351	0.0098	361	0.0568
319	0.0119	329	0.0743	336	0.0178	346	0.1026	355	0.0167	365	0.0993	352	0.0124	362	0.0648

续表

$\beta = 2.0°\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$				$\beta = 5.0°\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$				$\beta = 10.0°\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$				$\beta = 20.0°\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$			
T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α	T/K	α
330	0.0863	347	0.7141	347	0.1184	364	0.895	366	0.1158	383	0.9898	363	0.0738	380	0.4535
331	0.0989	348	0.7837	348	0.1363	365	0.9445	367	0.1345	384	0.9941	364	0.0836	381	0.4956
332	0.1147	349	0.8532	349	0.1564	366	0.974	368	0.156	385	0.9967	365	0.0946	382	0.5410
333	0.1296	350	0.9108	350	0.1787	367	0.9834	369	0.1804	386	0.9983	366	0.1065	383	0.5891
334	0.1493	351	0.9561	351	0.2037	368	0.9883	370	0.2081	387	0.9992	367	0.1198	384	0.6401
335	0.1701	352	0.9794	352	0.2326	369	0.9916	371	0.2395			368	0.1345	385	0.6933
336	0.1947	353	0.9873	353	0.2645	370	0.9939	372	0.2751			369	0.1505	386	0.7480
337	0.2227	354	0.9917	354	0.3000	371	0.9956	373	0.3154			370	0.1682	387	0.8035
338	0.2526	355	0.9946	355	0.3393	372	0.9968	374	0.3606			371	0.1873	388	0.8552
339	0.2855	356	0.9964	356	0.3837	373	0.9977	375	0.4113			372	0.2083	389	0.9016
340	0.3227	357	0.9977	357	0.433	374	0.9984	376	0.4673			373	0.2310	390	0.9390
341	0.3641	358	0.9985	358	0.4881	375	0.9989	377	0.5301			374	0.2556	391	0.9650
342	0.4102	359	0.9992	359	0.5484	376	0.9993	378	0.5999			375	0.2822	392	0.9805
343	0.4602	360	0.9996	360	0.6142	377	0.9996	379	0.6795			376	0.3114	393	0.9896
344	0.5192	361	0.9998	361	0.683	378	0.9998	380	0.7696			377	0.3429	394	0.9946
345	0.5773			362	0.7573	379	0.9999	381	0.8922			378	0.3768		
346	0.6458			363	0.8303			382	0.98			379	0.4138		

试用 MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法和 Agrawal 法的计算结果，逻辑选择确定题称反应的最概然机理函数和相应热分解反应的 E、A 值.

[6-9]　1-(2,4- 二硝基苯基) 偶氮 -1- 硝基环己烷放热分解反应的 DSC 数据如下：

数据点	T_i/°C	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ} \cdot \mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\ 10^2/\mathrm{K}^{-1}$
$\beta = 0.041\ 67°\mathrm{C} \cdot \mathrm{s}^{-1}; T_0 = 130°\mathrm{C}; H_0 = 351\mathrm{mJ}$				
1	132	0.00003	0.0030	0.0021
2	134	0.0006	0.0585	0.0399
3	136	0.0014	0.0619	0.0424
4	138	0.0026	0.1197	0.0819
5	140	0.0045	0.1501	0.1027
6	142	0.0069	0.2362	0.1616
7	144	0.0102	0.3016	0.2063
8	146	0.0146	0.3872	0.2648
9	148	0.0206	0.5394	0.3689
10	150	0.0285	0.6969	0.4767
11	152	0.0388	0.9224	0.6309
12	154	0.0529	1.2294	0.8409
13	156	0.0715	1.6883	1.155
14	158	0.0972	2.2845	1.562
15	160	0.1320	3.0703	2.100
16	162	0.1785	4.1050	2.810

续表

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i\ 10^2/K^{-1}$
$\beta = 0.041\ 67°C \cdot s^{-1}; T_0 = 130°C; H_0 = 351mJ$				
17	164	0.2393	5.3091	3.630
18	166	0.3232	6.6200	4.530
19	168	0.4104	7.5989	5.198
$\beta = 0.083\ 33°C \cdot s^{-1}; T_0 = 134°C; H_0 = 3376mJ$				
1	136	0.00006	0.0294	0.0100
2	138	0.0003	0.0657	0.0230
3	140	0.0007	0.1177	0.0420
4	142	0.0014	0.1721	0.0610
5	144	0.0025	0.2558	0.0910
6	146	0.0042	0.3351	0.1190
7	148	0.0064	0.4302	0.1530
8	150	0.0092	0.5533	0.1970
9	152	0.0129	0.7027	0.2500
10	154	0.0177	0.8954	0.3180
11	156	0.0241	1.1603	0.4120
12	158	0.0323	1.4754	0.4080
13	160	0.0429	1.9147	0.6800
14	162	0.0571	2.4774	0.8800
15	164	0.0758	3.2878	1.168
16	166	0.1004	4.3165	1.534
17	168	0.1330	5.7324	2.040
18	170	0.1759	7.5210	2.670
19	172	0.2315	9.7601	3.470
20	174	0.3021	12.194	4.330
21	176	0.3889	14.272	5.070
$\beta = 0.166\ 67°C \cdot s^{-1}; T_0 = 143°C; H_0 = 3318mJ$				
1	144	0.0004	0.0204	0.0037
2	146	0.0002	0.0950	0.0170
3	148	0.0006	0.1968	0.0360
4	150	0.0013	0.3099	0.0560
5	152	0.0023	0.4253	0.0770
6	154	0.0038	0.5768	0.1040
7	156	0.0056	0.7759	0.1400
8	158	0.0081	0.9794	0.1770
9	160	0.0115	1.2916	0.2340
10	162	0.0159	1.6513	0.2990
11	164	0.0217	2.0810	0.3760
12	166	0.0291	2.6556	0.4800
13	168	0.0387	3.9762	0.6470
14	170	0.0510	4.3353	0.7840

续表

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i\ 10^2/(K^{-1})$
$\beta = 0.166\ 67°C \cdot s^{-1}; T_0 = 143°C; H_0 = 3318mJ$				
15	172	0.0671	5.5738	1.008
16	174	0.0878	7.1954	1.301
17	176	0.1143	9.2697	1.676
18	178	0.1483	12.057	2.180
19	180	0.1915	15.597	2.820
20	182	0.2460	19.976	3.612
21	184	0.3139	24.744	4.475
22	186	0.3973	28.947	5.235
$\beta = 0.25°C \cdot s^{-1}; T_0 = 146°C; H_0 = 3336mJ$				
1	150	0.0002	0.1831	0.0220
2	152	0.0005	0.2961	0.0360
3	154	0.0010	0.4339	0.0520
4	156	0.0018	0.5989	0.0720
5	158	0.0030	0.7955	0.0950
6	160	0.0046	1.0396	0.1250
7	162	0.0068	1.3379	0.1600
8	164	0.0096	1.7018	0.2040
9	166	0.0134	2.1560	0.2590
10	168	0.0182	2.7188	0.3260
11	170	0.0246	3.4917	0.4190
12	172	0.0327	4.3912	0.5270
13	174	0.0429	5.4715	0.6560
14	176	0.0559	6.8953	0.8270
15	178	0.0722	8.7195	1.045
16	180	0.0930	11.162	1.338
17	182	0.1191	14.360	1.722
18	184	0.1520	18.367	2.202
19	186	0.1931	23.486	2.816
20	188	0.2440	29.760	3.568
21	190	0.3056	36.592	4.387
22	192	0.3810	42.626	5.111

(1) 请用普适积分法和微分方程法逻辑选择确定在一定程度上可信的最概然机理函数和动力学参数.

(2) 写出描述题称反应的动力学方程.

[6-10] DNTF 的非等温 DSC 数据如下：

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^{-3}/K^{-1}$
1	225	0.0010	0.0890	0.0001
2	226	0.0013	0.1068	0.0002
3	227	0.0016	0.1602	0.0003

续表

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^{-3}/K^{-1}$
4	228	0.0021	0.1958	0.0003
5	229	0.0026	0.2492	0.0004
6	230	0.0033	0.3204	0.0005
7	231	0.0041	0.3738	0.0006
8	232	0.0049	0.4450	0.0007
9	233	0.0060	0.5162	0.0008
10	234	0.0071	0.6052	0.0010
11	235	0.0084	0.6764	0.0011
12	236	0.0099	0.7654	0.0013
13	237	0.0115	0.8366	0.0014
14	238	0.0132	0.9256	0.0015
15	239	0.0151	1.0324	0.0017
16	240	0.0173	1.1570	0.0019
17	241	0.0196	1.2816	0.0021
18	242	0.0222	1.4062	0.0023
19	243	0.0249	1.5308	0.0025
20	244	0.0280	1.6732	0.0027
21	245	0.0312	1.8156	0.0030
22	246	0.0347	1.9758	0.0032
23	247	0.0384	2.1538	0.0035
24	248	0.0425	2.3318	0.0038
25	249	0.0469	2.5507	0.0042
26	250	0.0516	2.7768	0.0045
27	251	0.0567	2.9975	0.0049
28	252	0.0622	3.1559	0.0052
29	253	0.0678	3.2627	0.0053
30	254	0.0733	3.3838	0.0055
31	255	0.0790	3.5831	0.0059
32	256	0.0851	3.8911	0.0064
33	257	0.0920	4.3201	0.0071
34	258	0.0998	4.7775	0.0078
35	259	0.1083	5.2225	0.0085
36	260	0.1176	5.6319	0.0092
37	261	0.1274	6.0022	0.0098
38	262	0.1378	6.3653	0.0104
39	263	0.1488	6.7533	0.0110
40	264	0.1603	7.1859	0.0117
41	265	0.1728	7.6576	0.0125
42	266	0.1862	8.1506	0.0133
43	267	0.2005	8.6134	0.0141
44	268	0.2154	8.9659	0.0146

续表

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^{-3}/K^{-1}$
45	269	0.2269	9.2880	0.0152
46	270	0.2354	9.6049	0.0157
47	271	0.2517	9.9128	0.0162
48	272	0.2687	10.2848	0.0168
49	273	0.2862	10.6622	0.0174
50	274	0.3043	11.0200	0.0180
51	275	0.3230	11.3386	0.0185
52	276	0.3423	11.6163	0.0190
53	277	0.3619	11.8370	0.0193
54	278	0.3820	11.9990	0.0196
55	279	0.4025	12.0951	0.0198
56	280	0.4232	12.1289	0.0198

注：$T_0 = 217.30°C; H_0 = 3673.90$ mJ; $\beta = 0.1666°C \cdot s^{-1}$.

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^{3}/K^{-1}$
1	231	0.0005	0.2601	0.0002
2	232	0.0007	0.3167	0.0003
3	233	0.0009	0.3779	0.0004
4	234	0.0012	0.4406	0.0004
5	235	0.0015	0.5049	0.0005
6	236	0.0019	0.5783	0.0005
7	237	0.0023	0.6640	0.0006
8	238	0.0028	0.7681	0.0007
9	239	0.0034	0.8996	0.0008
10	240	0.0041	1.0419	0.0010
11	241	0.0049	1.1888	0.0011
12	242	0.0059	1.3372	0.0013
13	243	0.0070	1.4948	0.0014
14	244	0.0082	1.6616	0.0016
15	245	0.0095	1.8268	0.0017
16	246	0.0110	2.0150	0.0019
17	247	0.0127	2.2323	0.0021
18	248	0.0145	2.4679	0.0023
19	249	0.0165	2.7234	0.0026
20	250	0.0188	3.0003	0.0028
21	251	0.0213	3.2895	0.0031
22	252	0.0241	3.6047	0.0034
23	253	0.0271	3.9229	0.0037
24	254	0.0304	4.2412	0.0040
25	255	0.0340	4.5456	0.0043
26	256	0.0379	4.8134	0.0045

续表

数据点	$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ\cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i\times 10^3/K^{-1}$
27	257	0.0419	5.0827	0.0048
28	258	0.0461	5.3718	0.0051
29	259	0.0506	5.6870	0.0054
30	260	0.0555	6.0282	0.0057
31	261	0.0605	6.3801	0.0060
32	262	0.0660	6.7580	0.0064
33	263	0.0717	7.1558	0.0067
34	264	0.0777	7.5766	0.0071
35	265	0.0842	8.0294	0.0076
36	266	0.0910	8.5083	0.0080
37	267	0.0982	9.0163	0.0085
38	268	0.1059	9.5594	0.0090
39	269	0.1140	10.1194	0.0095
40	270	0.1226	10.7054	0.0101
41	271	0.1316	11.3082	0.0107
42	272	0.1412	11.9401	0.0113
43	273	0.1512	12.6087	0.0119
44	274	0.1619	13.3278	0.0126
45	275	0.1732	14.0469	0.0132
46	276	0.1852	14.7966	0.0140
47	277	0.1976	15.5157	0.0146
48	278	0.2108	16.2501	0.0153
49	279	0.2245	16.9386	0.0160
50	280	0.2389	17.5965	0.0166
51	281	0.2537	18.2697	0.0172
52	282	0.2692	18.9123	0.0178
53	283	0.2853	19.4937	0.0184
54	284	0.3019	20.0292	0.0189
55	285	0.3191	20.5035	0.0193
56	286	0.3368	20.8860	0.0197
57	287	0.3550	21.1308	0.0199

注：$T_0=223.0°C; H_0=4242.16\ mJ; \beta=0.2500°C\cdot s^{-1}$.

(1) 试用 Phadnis 法、普适积分法和微分方程法计算主放热分解反应的 E、A、r、Q、d，并逻辑选择确定在一定程度上可信的 DNTF 主放热分解反应的最概然机理函数和相应的动力学参数.

(2) 写出描述 DNTF 主放热分解过程的速率方程.

[6-11]　根据 β =0.033 33K·s^{-1} 时二硝基甘脲的 DSC 数据 (表 6-16 和表 6-17)：

表 6-16　非等温 DSC 曲线数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i/\mathrm{K}^{-1}$
1	511.2	0.0704	0.7196	0.0303
2	513.2	0.1268	1.004	0.0422
3	514.2	0.1761	1.490	0.0627
4	514.7	0.2183	1.757	0.0740
5	515.2	0.2606	2.226	0.0937
6	516.2	0.3521	2.761	0.1162
7	517.2	0.3803	3.565	0.1500
8	517.7	0.4507	4.485	0.1887
9	518.3	0.6690	5.908	0.2486

注：$T_0 = 505.2\mathrm{K}$; $H_0 = 713.0\mathrm{mJ}$; β =0.033 33 $\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

表 6-17　β-T_p 数据

$\beta/(^\circ\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	$T_\mathrm{p}/^\circ\mathrm{C}$
1.1538	241.00
2.0689	243.00
5.5000	245.00
10.909	257.00
22.667	268.00

(1) 试用普适积分法、微分方程法和放热速率方程法确定在一定程度上可信的最概然机理函数和动力学参数.

(2) 建立描述二硝基甘脲放热分解反应的动力学方程.

(3) 用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算二硝基甘脲热分解反应的动力学参数.

(4) 预估二硝基甘脲热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

(5) 计算该放热分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[6-12]　根据非等温 DSC 曲线采集到的 N- 脒基脲二硝酰胺盐 (GUDN) 热分解反应的基础数据 (表 6-18～ 表 6-21)：

表 6-18　$\beta = 0.041\ 67^\circ\mathrm{C}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ 的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	455.15	0.0001	0.0103	0.2450
2	457.15	0.0004	0.0165	0.3924
3	459.15	0.0011	0.0289	0.6867
4	461.15	0.0022	0.0407	0.9646
5	463.15	0.0038	0.0558	1.320
6	465.15	0.0062	0.0765	1.810
7	467.15	0.0096	0.1075	2.550
8	469.15	0.0187	0.2239	5.310

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
9	471.15	0.0287	0.2453	5.820
10	473.15	0.0413	0.3583	8.500
11	475.15	0.0614	0.5836	13.85
12	477.15	0.0973	1.0866	25.78
13	479.15	0.1702	2.4101	57.19
14	481.15	0.3381	6.9782	165.6
15	483.15	0.7955	1.1493	158.7
16	485.15	0.9694	0.2232	27.27
17	487.15	0.9945	0.0834	5.300
18	489.15	0.9985	0.0641	1.980
19	491.15	0.9994	0.0593	1.520
20	493.15	0.9997	0.0001	1.410

注：$T_0=393.15\mathrm{K}$; $H_0=1011.4\mathrm{mJ}$.

表 6-19　β=0.0833°C · s^{-1} 的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^{3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	459.15	0.0000	0.3659	0.0048
2	461.15	0.0003	0.3730	0.0049
3	463.15	0.0008	0.3872	0.0051
4	465.15	0.0016	0.4016	0.0053
5	467.15	0.0027	0.4196	0.0055
6	469.15	0.0047	0.4481	0.0059
7	471.15	0.0070	0.4857	0.0064
8	473.15	0.0108	0.5424	0.0071
9	475.15	0.0162	0.6340	0.0083
10	477.15	0.0251	0.8094	0.0106
11	479.15	0.0402	1.610	0.0152
12	471.15	0.0699	2.100	0.0275
13	483.15	0.1396	5.111	0.0668
14	485.15	0.2978	16.40	0.2144
15	487.15	0.7816	10.40	0.1359
16	489.15	0.9525	2.691	0.0352
17	491.15	0.9880	0.9829	0.0129
18	493.15	0.9966	0.5410	0.0071
19	495.15	0.9989	0.4326	0.0057
20	497.15	0.9996	0.4054	0.0053
21	499.15	0.9998	0.3959	0.0052
22	501.15	0.9999	0.3977	0.0052
23	503.15	1.0000	0.3951	0.0052

注：$T_0=443.15\mathrm{K}$; $H_0=917.76\mathrm{mJ}$.

表 6-20　β=0.166 67°C·s^{-1} 的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	467.15	0.0000	0.0724	0.4457
2	469.15	0.0001	0.0867	0.5341
3	471.15	0.0004	0.1088	0.6704
4	473.15	0.0010	0.1417	0.8730
5	475.15	0.0021	0.1902	1.171
6	477.15	0.0037	0.2619	1.613
7	479.15	0.0066	0.3881	2.390
8	481.15	0.0117	0.6584	4.055
9	483.15	0.0216	1.250	7.698
10	485.15	0.0420	2.571	15.84
11	487.15	0.0837	5.280	32.52
12	489.15	0.1619	10.88	67.02
13	491.15	0.2916	24.60	151.5
14	493.15	0.6007	25.74	158.5
15	495.15	0.8867	8.086	49.80
16	497.15	0.9586	2.983	18.38
17	499.15	0.9829	1.256	7.737
18	501.15	0.9925	0.6080	3.745
19	503.15	0.9966	0.3419	2.106
20	505.15	0.9985	0.2296	1.414
21	507.15	0.9994	0.1788	1.101
22	509.15	0.9997	0.1573	0.9687
23	511.15	0.9999	0.1435	0.8840

注：$T_0 = 453.15\mathrm{K}$; $H_0 = 974.14\mathrm{mJ}$.

表 6-21　β=0.25°C·s^{-1} 的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	473.15	0.0000	0.0156	0.0000
2	475.15	0.0001	0.0468	0.0002
3	477.15	0.0004	0.1127	0.0006
4	479.15	0.0011	0.2026	0.0010
5	481.15	0.0021	0.3248	0.0016
6	483.15	0.0038	0.4962	0.0024
7	485.15	0.0065	0.7827	0.0038
8	487.15	0.0108	1.346	0.0066
9	489.15	0.0190	2.739	0.0134
10	491.15	0.0374	7.049	0.0344
11	493.15	0.0827	22.40	0.1094

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
12	495.15	0.1837	61.74	0.3014
13	497.15	0.4256	76.77	0.3748
14	499.15	0.7838	37.53	0.1832
15	501.15	0.9239	14.48	0.0707
16	503.05	0.9714	5.937	0.0290
17	505.15	0.9893	2.400	0.0117
18	507.15	0.9962	0.9649	0.0047
19	509.15	0.9987	0.3943	0.0019
20	511.15	0.9996	0.1786	0.0009
21	513.15	0.9999	0.0989	0.0005
22	515.15	1	0.0743	0.0004

注：$T_0=469.15\mathrm{K}$; $H_0=819.37\mathrm{mJ}$.

(1) 用 Šatava-Šesták 法、Coats-Redfern 法和 MacCallum-Tanner 法计算 GUDN 热分解反应的动力学参数 E、A 及相关系数 r、方差 Q、可信因子 d.

(2) 比较 (1) 的结果，逻辑选择在一定程度上可信的最概然机理函数和动力学参数.

(3) 提出描述 GUDN 热分解反应的动力学方程.

[6-13] 根据 DSC 测得液相二 (2, 2, 2-三硝基乙基-N-硝基) 乙胺 (BTNEDA) 放热分解反应的 DSC 数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{2}/\mathrm{K}^{-1}$
1	439.05	0.0674	0.4519	1.8161
2	440.75	0.1032	0.6192	2.4888
3	442.55	0.1494	0.7448	2.9933
4	444.25	0.2078	0.9372	3.7668
5	445.95	0.2818	1.1184	4.7590
6	447.25	0.3478	1.3472	5.4148
7	448.55	0.4228	1.5272	6.1379
8	449.65	0.4922	1.6652	6.6928
9	450.55	0.5517	1.7531	7.0460
10	452.95	0.7282	1.9121	7.6850

注：$T_0=430.35\mathrm{K}$; $H_0=298.574\mathrm{mJ}$; $\beta=0.083\ 33\mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

试用普适积分法和微分方程法逻辑选择确定在一定程度上可信的描述该反应的机理函数 $f(\alpha)$ 和动力学参数 E 和 A 值.

[6-14] 根据多重扫描速率法测得 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶氧化物铜盐 (4HDNPOCu) 主放热分解过程的 DSC 数据 (表 6-22～表 6-25)：

表 6-22　$\beta = 0.0333\mathrm{K \cdot s^{-1}}$ 的 DSC 数据

T_i/°C	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3/\mathrm{K^{-1}}$
261	0.0004	0.0104	0.10
262	0.0012	0.0359	0.34
263	0.0023	0.0466	0.44
264	0.0036	0.0757	0.71
265	0.0054	0.0979	0.92
266	0.0078	0.1110	1.04
267	0.0102	0.1713	1.60
268	0.0134	0.1657	1.55
269	0.0168	0.1903	1.78
270	0.0204	0.2289	2.14
271	0.0247	0.2622	2.45
272	0.0298	0.3096	2.90
273	0.0348	0.3447	3.22
274	0.0408	0.3684	3.45
275	0.0479	0.4242	3.97
276	0.0544	0.4473	4.18
277	0.0620	0.4850	4.54
278	0.0700	0.5419	5.07
279	0.0787	0.5876	5.50
280	0.0882	0.6450	6.03
281	0.0975	0.7051	6.60
282	0.1081	0.7718	7.22
283	0.1197	0.8339	7.80
284	0.1319	0.9026	8.44
285	0.1454	0.9713	9.09
286	0.1585	1.0471	9.79
287	0.1730	1.1293	10.56
288	0.1885	1.2183	11.40
289	0.2052	1.3046	12.20
290	0.2215	1.4091	13.18
291	0.2396	1.5230	14.25
292	0.2610	1.6351	15.30
293	0.2806	1.7585	16.45
294	0.3031	1.8923	17.70
295	0.3260	2.0288	18.98
296	0.3512	2.1983	20.56
297	0.3785	2.3314	21.81
298	0.4055	2.4681	23.09
299	0.4336	2.6677	24.96
300	0.4644	2.8316	26.49
301	0.4988	2.9848	27.92

续表

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ\cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i\times 10^3/K^{-1}$
302	0.5333	3.1423	29.40
303	0.5686	3.2727	30.62
304	0.6056	3.3699	31.52
305	0.6420	3.4244	32.03
306	0.6800	3.4201	31.99
307	0.7191	3.3249	31.10
308	0.7561	3.1654	29.61
309	0.7909	2.9468	27.57
310	0.8265	2.5897	24.23
311	0.8582	2.1816	20.41
312	0.8866	1.7269	16.15
313	0.9102	1.2761	11.94
314	0.9305	0.8147	7.62
315	0.9477	0.3494	3.27

注：$T_0 = 532.15K$; $H_0 = 3206.94mJ$.

表 6-23　$\beta = 0.0833K\cdot s^{-1}$ 的 DSC 数据

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ\cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i\times 10^3/K^{-1}$
266	0.0003	0.0235	0.27
267	0.0007	0.0348	0.41
268	0.0014	0.0556	0.65
269	0.0023	0.0704	0.82
270	0.0035	0.1065	1.25
271	0.0049	0.1233	1.45
272	0.0067	0.1474	1.73
273	0.0086	0.1809	2.12
274	0.0109	0.1990	2.33
275	0.0135	0.2265	2.65
276	0.0164	0.2600	3.05
277	0.0197	0.2841	3.33
278	0.0234	0.3062	3.59
279	0.0275	0.3464	4.06
280	0.0318	0.3678	4.31
281	0.0365	0.3926	4.60
282	0.0412	0.4335	5.08
283	0.0465	0.4616	5.41
284	0.0520	0.4945	5.80
285	0.0580	0.5320	6.24
286	0.0644	0.5688	6.67
287	0.0715	0.6204	7.27

续表

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^3/K^{-1}$
288	0.0800	0.6518	7.64
289	0.0875	0.7060	8.28
290	0.0960	0.7399	8.67
291	0.1053	0.7803	9.15
292	0.1146	0.8402	9.85
293	0.1245	0.9023	10.58
294	0.1353	0.9590	11.24
295	0.1470	1.0205	11.96
296	0.1597	1.0781	12.64
297	0.1727	1.1465	13.44
298	0.1862	1.2043	14.12
299	0.2012	1.2756	14.95
300	0.2165	1.3537	15.87
301	0.2327	1.4252	16.70
302	0.2504	1.5005	17.59
303	0.2690	1.5874	18.61
304	0.2883	1.6764	19.65
305	0.3089	1.7675	20.72
306	0.3301	1.8680	21.90
307	0.3527	1.9642	23.02
308	0.3762	2.0770	24.35
309	0.4010	2.1815	25.57
310	0.4281	2.2626	26.52
311	0.4563	2.3819	27.92
312	0.4862	2.4911	29.20
313	0.5174	2.5755	30.19
314	0.5449	2.6887	31.52
315	0.5753	2.7731	32.51
316	0.6089	2.8442	33.34
317	0.6439	2.8837	33.80
318	0.6778	2.9185	34.21
319	0.7120	2.9252	34.29
320	0.7447	2.8864	33.83
321	0.7778	2.7959	32.77
322	0.8107	2.6458	31.01
323	0.8410	2.4576	28.81
324	0.8690	2.2298	26.14
325	0.8944	1.9698	23.09
326	0.9162	1.6920	19.83
327	0.9348	1.4206	16.65
328	0.9504	1.1546	13.53

续表

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^3/K^{-1}$
329	0.9629	0.9285	10.88
330	0.9734	0.7014	8.22
331	0.9812	0.5521	6.47
332	0.9872	0.4060	4.76
333	0.9912	0.3283	3.85
334	0.9945	0.2318	2.72
335	0.9970	0.1776	2.08
336	0.9988	0.1159	1.36

注：$T_0 = 537.15K$; $H_0 = 1023.76mJ$.

表 6-24　$\beta = 0.1667K \cdot s^{-1}$ 的 DSC 数据

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^3/K^{-1}$
269	0.0001	0.0367	0.10
270	0.0003	0.0763	0.20
271	0.0007	0.1276	0.34
272	0.0011	0.1796	0.48
273	0.0017	0.2316	0.62
274	0.0024	0.2923	0.78
275	0.0032	0.3664	0.98
276	0.0044	0.4661	1.25
277	0.0057	0.5664	1.52
278	0.0074	0.6609	1.77
279	0.0092	0.7498	2.01
280	0.0113	0.8316	2.23
281	0.0136	0.9222	2.47
282	0.0161	1.0148	2.72
283	0.0188	1.1081	2.97
284	0.0219	1.2021	3.22
285	0.0251	1.2873	3.45
286	0.0285	1.3756	3.68
287	0.0322	1.4734	3.95
288	0.0361	1.5833	4.24
289	0.0404	1.6991	4.55
290	0.0449	1.8034	4.83
291	0.0497	1.9077	5.11
292	0.0548	2.0238	5.42
293	0.0602	2.1453	5.75
294	0.0659	2.2759	6.10
295	0.0719	2.4106	6.46
296	0.0783	2.5505	6.83
297	0.0851	2.6970	7.22

续表

$T_i/^\circ\mathrm{C}$	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
298	0.0922	2.8488	7.63
299	0.0997	3.0099	8.06
300	0.1075	3.1788	8.51
301	0.1159	3.3715	9.03
302	0.1250	3.6012	9.65
303	0.1348	3.8467	10.30
304	0.1454	4.0804	10.93
305	0.1563	4.2995	11.52
306	0.1675	4.5094	12.08
307	0.1790	4.7364	12.69
308	0.1913	5.0453	13.51
309	0.2047	5.3977	14.46
310	0.2192	5.7805	15.48
311	0.2346	6.1607	16.50
312	0.2510	6.5593	17.57
313	0.2684	6.9870	18.71
314	0.2866	7.4358	19.92
315	0.3060	7.9255	21.23
316	0.3267	8.4575	22.65
317	0.3489	9.0079	24.13
318	0.3724	9.5623	25.61
319	0.3975	10.1260	27.12
320	0.4240	10.6566	28.54
321	0.4518	11.1543	29.88
322	0.4806	11.6017	31.08
323	0.5104	12.0136	32.18
324	0.5414	12.3977	33.21
325	0.5735	12.7369	34.12
326	0.6068	13.0194	34.87
327	0.6408	13.2174	35.40
328	0.6755	13.3006	35.63
329	0.7108	13.2438	35.47
330	0.7460	13.0115	34.85
331	0.7806	12.5825	33.70
332	0.8147	11.9225	31.93
333	0.8470	11.0487	29.59
334	0.8771	9.9570	26.67
335	0.9039	8.7136	23.34
336	0.9270	7.4094	19.85
337	0.9462	6.1171	16.38
338	0.9615	4.9027	13.13

续表

T_i/°C	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$
339	0.9735	3.8164	10.22
340	0.9825	2.8845	7.73
341	0.9889	2.1109	5.65
342	0.9934	1.5179	4.07
343	0.9964	1.0769	2.88
344	0.9983	0.7504	2.01
345	0.9994	0.5095	1.36
346	0.9998	0.3431	0.92

注：$T_0=539.15\mathrm{K}$; $H_0=2240.04\mathrm{mJ}$.

表 6-25　$\beta=0.3333\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ 的 DSC 数据

T_i/°C	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$
283	0.0001	0.0143	0.04
284	0.0004	0.0343	0.10
285	0.0008	0.0642	0.19
286	0.0014	0.1010	0.29
287	0.0022	0.1372	0.40
288	0.0032	0.1810	0.53
289	0.0045	0.2294	0.67
290	0.0060	0.2794	0.81
291	0.0077	0.3364	0.98
292	0.0097	0.3986	1.16
293	0.0119	0.4670	1.36
294	0.0145	0.5321	1.55
295	0.0174	0.6033	1.76
296	0.0205	0.6800	1.98
297	0.0240	0.7649	2.23
298	0.0278	0.8513	2.48
299	0.0320	0.9495	2.76
300	0.0365	1.0479	3.05
301	0.0414	1.1384	3.31
302	0.0467	1.2426	3.62
303	0.0524	1.3542	3.94
304	0.0586	1.4637	4.26
305	0.0652	1.5885	4.63
306	0.0722	1.7165	5.00
307	0.0797	1.8617	5.42
308	0.0876	2.0016	5.83
309	0.0961	2.1482	6.26
310	0.1051	2.3079	6.72

续表

$T_i/°C$	α_i	$(dH/dt)_i/(mJ \cdot s^{-1})$	$(d\alpha/dT)_i \times 10^3/K^{-1}$
311	0.1147	2.4861	7.24
312	0.1250	2.6696	7.77
313	0.1356	2.8577	8.32
314	0.1471	3.0695	8.94
315	0.1594	3.2820	9.56
316	0.1722	3.5117	10.23
317	0.1860	3.7546	10.93
318	0.2003	4.0140	11.69
319	0.2156	4.2958	12.51
320	0.2317	4.5895	13.36
321	0.2487	4.8977	14.26
322	0.2669	5.2224	15.21
323	0.2861	5.5584	16.19
324	0.3065	5.9082	17.20
325	0.3279	6.2679	18.25
326	0.3507	6.6309	19.31
327	0.3745	6.9873	20.35
328	0.3992	7.3371	21.36
329	0.4248	7.6605	22.31
330	0.4518	7.9641	23.19
331	0.4794	8.2347	23.98
332	0.5080	8.4723	24.67
333	0.5372	8.6571	25.21
334	0.5676	8.7891	25.59
335	0.5982	8.8749	25.84
336	0.6294	8.8947	25.90
337	0.6605	8.8617	25.80
338	0.6913	8.7693	25.54
339	0.7221	8.5845	25.00
340	0.7521	8.3007	24.17
341	0.7821	7.9047	23.02
342	0.8105	7.4031	21.56
343	0.8377	6.7998	19.80
344	0.8633	6.1009	17.77
345	0.8867	5.3208	15.49
346	0.9080	4.4898	13.07
347	0.9266	3.6483	10.62
348	0.9428	2.8187	8.21
349	0.9565	2.0241	5.89
350	0.9680	1.2888	3.75
351	0.9776	0.6121	1.78
352	0.9853	0.0146	0.04

注：$T_0 = 554.87K$; $H_0 = 1030.26mJ$.

(1) 试用普适积分法和微分方程法逻辑选择确定描述该反应的最概然 $f(\alpha)$.

(2) 确定在一定程度上可信的该反应的 E 和 A 值.

[6-15] 根据多重扫描速率法测得 0.1MPa 和 2MPa 下三乙撑乙二醇二硝酸酯 (TEGDN) 放热分解反应的 DSC 数据 (表 6-26 和表 6-27)：

表 6-26　0.1MPa 时的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	433.15	0.0002	0.066	0.16
2	435.15	0.0005	0.097	0.24
3	437.15	0.0009	0.127	0.31
4	439.15	0.0014	0.174	0.43
5	441.15	0.0023	0.312	0.78
6	443.15	0.0037	0.353	0.87
7	445.15	0.0050	0.348	0.86
8	447.15	0.0063	0.382	0.94
9	449.15	0.0079	0.500	1.23
10	451.15	0.0102	0.687	1.70
11	453.15	0.0136	0.954	2.36
12	455.15	0.0182	1.182	2.92
13	457.15	0.0242	1.498	3.70
14	459.15	0.0316	1.765	4.36
15	461.15	0.0400	2.036	5.03
16	463.15	0.0494	2.323	5.74
17	465.15	0.0606	2.900	7.17
18	467.15	0.0749	3.654	9.03
19	469.15	0.0932	4.554	11.26
20	471.15	0.1160	5.605	13.85
21	473.15	0.1442	6.776	16.75
22	475.15	0.1783	8.039	19.87
23	477.15	0.2185	9.361	23.14
24	479.15	0.2644	10.539	26.05
25	481.15	0.3155	11.650	28.80
26	483.15	0.3713	12.769	31.56
27	485.15	0.4333	13.716	33.91
28	487.15	0.4996	14.306	35.36
29	489.15	0.5691	14.453	35.73
30	491.15	0.6389	14.127	34.92
31	493.15	0.7072	13.287	32.84
32	495.15	0.7717	12.066	29.83
33	497.15	0.8288	10.586	26.17
34	499.15	0.8785	8.946	22.11
35	501.15	0.9190	7.163	17.71
36	503.15	0.9498	5.336	13.19

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
37	505.15	0.9714	3.736	9.23
38	507.15	0.9851	2.502	6.18
39	509.15	0.9931	1.602	3.96
40	511.15	0.9972	1.051	2.60
41	513.15	0.9991	0.766	1.89
42	515.15	0.9998	0.599	1.48

注：$T_0=433.2\mathrm{K}$; $H_0=2427.24\mathrm{mJ}$; $\beta=0.1667\mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

表 6-27　2MPa 时的 DSC 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	456.15	0.00004	0.492	0.2337
2	458.15	0.00005	0.663	0.3150
3	460.15	0.0002	0.899	0.4268
4	462.15	0.0004	1.156	0.5488
5	464.15	0.0008	1.477	0.7012
6	466.15	0.0014	1.862	0.8842
7	468.15	0.0024	2.354	1.1179
8	470.15	0.0037	2.975	1.4126
9	472.15	0.0055	3.702	1.7581
10	474.15	0.0080	4.558	2.1646
11	476.15	0.0112	5.607	2.6626
12	478.15	0.0152	6.902	3.2774
13	480.15	0.0204	8.511	4.0417
14	482.15	0.0271	10.518	4.9949
15	484.15	0.0353	13.000	6.1687
16	486.15	0.0456	16.037	7.6159
17	488.15	0.0581	19.765	9.3862
18	490.15	0.0732	24.302	11.5407
19	492.15	0.0913	29.789	14.1463
20	494.15	0.1125	36.297	17.2368
21	496.15	0.1370	43.898	20.8465
22	498.15	0.1652	52.623	24.9898
23	500.15	0.1969	62.338	29.6037
24	502.15	0.2324	72.910	34.6240
25	504.15	0.2720	83.995	39.8882
26	506.15	0.3168	95.358	45.2846
27	508.15	0.3680	106.23	50.4472
28	510.15	0.4297	115.45	54.8272
29	512.15	0.5122	119.81	56.9004
30	514.15	0.6661	103.64	49.2175

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
31	516.15	0.8812	42.565	20.2134
32	518.15	0.9305	26.519	12.5934
33	520.15	0.9544	18.971	9.0092
34	522.15	0.9689	14.537	6.9035
35	524.15	0.9784	11.828	5.6169
36	526.15	0.985	10.052	4.7734
37	528.15	0.9898	8.765	4.1626
38	530.15	0.9933	7.811	3.7094
39	532.15	0.9958	7.101	3.3720
40	534.15	0.9976	6.563	3.1169
41	536.15	0.9988	6.163	2.9268
42	538.15	0.9995	5.885	2.7947
43	540.15	0.9999	5.692	2.7033

注：$T_0=423.2\mathrm{K}$; $H_0=3415.06\mathrm{mJ}$; $\beta=0.3333\mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

(1) 试用 Šatava-Šesták 法、一般积分法、放热速率方程法计算该反应的动力学参数.

(2) 逻辑选择确定描述该反应的最概然 $f(\alpha)$ 和在很大程度上可信的 E 和 A 值.

(3) 提出 0.1MPa 和 2MPa 下描述该反应的非等温反应动力学方程.

[6-16] 已知 2,4,6,8- 四硝基-2,4,6,8- 四氮杂双环 [3.3.1] 壬二酮-3,7 放热分解反应的 DSC 数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	494.85	0.02586	0.95395	5.969
2	497.35	0.04485	1.4518	9.085
3	499.85	0.07246	2.0962	13.12
4	501.85	0.10252	2.7405	17.15
5	503.35	0.13084	3.3388	20.89
6	504.85	0.16536	4.0250	25.18
7	506.35	0.20709	4.9580	31.02
8	507.65	0.24863	5.6777	35.52
9	508.65	0.28709	6.5731	41.13
10	509.65	0.33083	7.4768	46.78
11	510.85	0.39360	8.6567	54.17
12	511.85	0.45081	9.6525	60.40
13	512.65	0.49795	10.079	63.07
14	513.35	0.54869	11.213	70.16
15	514.15	0.60285	11.824	73.99
16	514.85	0.66022	12.477	78.07
17	515.85	0.74102	13.259	82.97
18	516.85	0.82516	13.569	84.90

注：$T_0=484.85\mathrm{K}$; $H_0=1917.7\mathrm{mJ}$; $\beta=5.0\mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

(1) 用普适积分法、微分方程法和放热速率方程法计算该反应的动力学参数.

(2) 逻辑选择描述该反应的最概然 $f(\alpha)$.

(3) 确定该反应在很大程度上可信的 E 和 A 值.

(4) 提出描述该反应的动力学方程.

[6-17]　已知 $Zn(Thr)(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ 热分解反应

$$\mathrm{Zn(Thr)(AcO)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{I} Zn(Thr)(AcO)_2 \xrightarrow{II} 2Zn(Thr)(AcO)_2 \cdot Zn(AcO)_2 \xrightarrow{III} ZnO}$$

的 TG-DTG 和 DSC 数据 (表 6-28 和表 6-29)：

表 6-28　反应 I 的 DSC 数据

$5°C \cdot min^{-1}$			$10°C \cdot min^{-1}$			$20°C \cdot min^{-1}$			$40°C \cdot min^{-1}$		
T_i/°C	$(dH/dt)_i$/($mJ \cdot s^{-1}$)	α_i	T_i/°C	$(dH/dt)_i$/($mJ \cdot s^{-1}$)	α_i	T_i/°C	$(dH/dt)_i$/($mJ \cdot s^{-1}$)	α_i	T_i/°C	$(dH/dt)_i$/($mJ \cdot s^{-1}$)	α_i
90	1.2896	0.1030	102	2.1502	0.2167	115	9.2814	0.3677	119	12.4432	0.2870
91	1.2594	0.1192	103	2.0875	0.2370	116	9.0148	0.3925	120	11.9350	0.3101
92	1.2310	0.1363	104	2.0224	0.2591	117	8.6800	0.4202	121	11.1573	0.3376
93	1.2058	0.1558	105	1.9580	0.2826	118	8.2584	0.4510	122	10.0485	0.3709
94	1.1806	0.1762	106	1.8848	0.3079	119	7.6880	0.4864	123	8.5778	0.4130
95	1.1548	0.1974	107	1.8104	0.3353	120	6.8944	0.5281	124	6.4719	0.4668
96	1.1233	0.2201	108	1.7341	0.3648	121	5.3934	0.5817	125	3.6637	0.5395
97	1.0868	0.2450	109	1.6517	0.3959	122	1.9573	0.6663	126	2.3909	0.6200
98	1.0452	0.2718	110	1.5692	0.4293	123	1.5698	0.7590	127	3.0608	0.6933
99	0.9979	0.3008	111	1.4775	0.4657	124	3.5786	0.8301	128	4.7163	0.7554
100	0.9469	0.3315	112	1.3882	0.5043	125	5.8776	0.8830	129	6.6305	0.8075
101	0.8952	0.3637	113	1.2970	0.5447	126	7.5640	0.9223	130	8.4084	0.8504
102	0.8442	0.3991	114	1.2096	0.5867	127	8.9218	0.9511	131	10.0023	0.8856
103	0.7925	0.4369	115	1.1129	0.6316	128	10.0874	0.9708	132	11.4037	0.9133
104	0.7396	0.4764	116	1.0236	0.6808	129	10.9244	0.9831	133	12.5741	0.9350
105	0.6892	0.5196	117	0.9536	0.7311				134	13.5058	0.9516
106	0.6451	0.5652	118	0.9108	0.7823				135	14.2142	0.9640
107	0.6066	0.6188	119	0.9325	0.8336						
108	0.5746	0.6678	120	1.0658	0.8824						
109	0.5519	0.7191	121	1.3435	0.9260						
110	0.5485	0.7702	122	1.7819	0.9599						
111	0.5653	0.8213	123	2.2928	0.9811						
112	0.6101	0.8690	124	2.6424	0.9917						
113	0.7088	0.9145	125	2.8012	0.9964						
114	0.8908	0.9534									
115	1.1768	0.9801									
116	1.4446	0.9936									
117	1.5750	0.9982									

续表

5°C · min^{-1}			10°C · min^{-1}			20°C · min^{-1}			40°C · min^{-1}		
T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i
$T_0 = 51.08$°C $T_\mathrm{p} = 109.96$°C $H_0 = 250.299$mJ			$T_0 = 58.70$°C $T_\mathrm{p} = 117.62$°C $H_0 = 232.314$mJ			$T_0 = 60.88$°C $T_\mathrm{p} = 122.52$°C $H_0 = 354.082$mJ			$T_0 = 70.12$°C $T_\mathrm{p} = 126.22$°C $H_0 = 263.571$mJ		

表 6-29　反应Ⅱ的 DSC 数据

5°C · min^{-1}			10°C · min^{-1}			20°C · min^{-1}			40°C · min^{-1}		
T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i	T_i/°C	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	α_i
193	1.3780	0.2099	197	2.8100	0.2046	204	9.0150	0.2074	213	12.004	0.2125
194	1.3230	0.2318	198	2.7310	0.2257	205	8.7920	0.2243	214	11.565	0.2375
195	1.2490	0.2584	199	2.6240	0.2504	206	8.5060	0.2443	215	1.0500	0.2666
196	1.1560	0.2934	200	2.4890	0.2794	207	8.1590	0.2679	216	10.387	0.3012
197	1.0210	0.334	201	2.3000	0.3149	208	7.7130	0.2963	217	9.5400	0.3423
198	0.8610	0.3835	202	2.0680	0.3588	209	7.1360	0.3310	218	8.4780	0.3917
199	0.6570	0.4469	203	1.7700	0.4129	210	6.3800	0.3744	219	7.2040	0.4523
200	0.4370	0.5228	204	1.4050	0.4811	211	5.4260	0.4285	220	5.9140	0.5240
201	0.2470	0.6135	205	1.0180	0.5638	212	4.2900	0.4960	221	4.5770	0.6070
202	0.0960	0.7153	206	0.6610	0.6597	213	3.2230	0.5783	222	3.9950	0.6969
203	0.0304	0.8142	207	0.4260	0.7720	214	1.6870	0.6760	223	4.7810	0.7804
204	0.7920	0.8865	208	1.1490	0.8676	215	1.3810	0.7839	224	6.6370	0.8480
205	1.1900	0.9299	209	2.0890	0.9293	216	3.1330	0.8721	225	8.7550	0.8993
206	1.4100	0.9537	210	2.6900	0.9626	217	5.9700	0.9317	226	10.626	0.9367
207	1.5130	0.9637	211	2.9980	0.9796	218	7.8240	0.9674	227	12.051	0.9620
208	1.5650	0.9762	212	3.1450	0.9884	219	9.1570	0.9864	228	13.059	0.9787
$T_0 = 154$°C $T_\mathrm{p} = 202.1$°C $H_0 = 148.176$mJ			T_0=160°C T_p=206.69°C H_0=155.434mJ			$T_0 = 162$°C $T_\mathrm{p} = 214.54$°C $H_0 = 255.02$mJ			$T_0 = 175$°C $T_\mathrm{p} = 221.9$°C $H_0 = 181.04$mJ		

(1) 用下表中所述的方法：

方法	方程
一般积分法	$\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\left(\dfrac{AR}{\beta E}\right)\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\right]\dfrac{E}{RT}$
普适积分法	$\ln\left[\dfrac{G(\alpha)}{T-T_0}\right] = \ln\dfrac{A}{\beta} - \dfrac{E}{RT}$
MacCallum-Tanner 法	$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\dfrac{AE}{\beta R}\right) - 0.4828E^{0.4357} - \dfrac{0.449-0.217E}{0.001T}$

续表

方法	方程
Šatava-Šesták 法	$\ln G(\alpha)=\lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right)-2.315-\frac{0.4567\mathrm{E}}{RT}$
Agrawal 法	$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left\{\left(\frac{AR}{\beta E}\right)\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\Big/\left[1-5\left(\frac{RT}{E}\right)^{-2}\right]\right\}-\frac{E}{RT}$
Starink 法	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right)=C_{\mathrm{s}}-\frac{E}{RT}$
Ozawa-Doyle 法	$\lg\beta_i=\lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right]-2.315-\frac{0.4567E}{RT_i}$
Kissinger 法	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{E}\right)-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}i}}$

逻辑选择题称物脱水和脱配体过程的最概然 $f(\alpha)$ 和在很大程度上可信的 E 和 A 值.

(2) 提出题称物脱水过程和脱配体过程的动力学方程.

[6-18] 根据不锈钢密闭池测得 1, 3, 3- 三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 热分解反应的单一非等温 DSC 数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	484.40	0.0093	0.0975	2.582
2	487.65	0.0174	0.1389	3.680
3	490.90	0.0314	0.1481	3.923
4	494.90	0.0453	0.1519	4.023
5	497.65	0.0587	0.1544	4.090
6	501.65	0.0749	0.1736	4.600
7	505.90	0.0935	0.1833	4.855
8	510.15	0.1133	0.2155	5.708
9	514.15	0.1365	0.2711	7.182
10	518.40	0.1688	0.3644	9.654
11	521.15	0.2069	0.5130	13.59
12	525.40	0.2667	0.7004	18.55
13	530.15	0.3608	1.0598	28.07
14	534.90	0.4828	1.4548	38.54
15	538.40	0.6403	1.8067	47.86

注：$T_0=479.65\mathrm{K}; H_0=2160\mathrm{mJ}; \beta=0.1748^\circ\mathrm{C\cdot s^{-1}}$.

和多重扫描速率数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_p/K
1.03	501.7
2.07	512.2
5.28	522.1
10.5	538.5
21.7	552.7

(1) 用普适积分法、微分方程法和放热速率方程法逻辑选择确定该反应的动力学参数 E 和 A.

(2) 用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算该反应的动力学参数 E 和 A.

[6-19] 根据丙酮酸–水杨基腙分解第二步的单一非等温 DSC 数据 $\left[\beta_i, T_i, \alpha_i, \left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i (i = 1, 2, \cdots, L)\right]$:

数据点	$\beta = 15\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$			$\beta = 10\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$		$\beta = 5\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$	
	$T_i/°\mathrm{C}$	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mW}\cdot\mathrm{mg}^{-1})$	$T_i/°\mathrm{C}$	α_i	$T_i/°\mathrm{C}$	α_i
1	361.5	0.2273	−0.5268	361.3	0.2608	361.3	0.2884
2	366.5	0.2459	−0.5284	366.3	0.2794	366.3	0.3139
3	371.5	0.2646	−0.5303	371.3	0.3001	371.3	0.3429
4	376.5	0.2853	−0.5292	376.3	0.3205	376.3	0.3753
5	381.5	0.3070	−0.5336	381.3	0.3429	381.3	0.4088
6	386.5	0.3305	−0.5381	386.3	0.3694	386.3	0.4460
7	391.5	0.3546	−0.5473	391.3	0.3974	391.3	0.4833
8	396.5	0.3819	−0.5620	396.3	0.4288	396.3	0.5257
9	401.5	0.4115	−0.5746	401.3	0.4629	401.3	0.5695
10	406.5	0.4453	−0.5865	406.3	0.4998	406.3	0.6154
11	411.5	0.4819	−0.6055	411.3	0.5426	411.3	0.6616
12	416.5	0.5212	−0.6351	416.3	0.5830	416.3	0.7037
13	421.5	0.5623	−0.6654	421.3	0.6285	421.3	0.7430
14	426.5	0.6061	−0.6896	426.3	0.6678	426.3	0.7785
15	431.5	0.6495	−0.7060	431.3	0.7078	431.3	0.8068
16	436.5	0.6920	−0.7188	436.3	0.7430	436.3	0.8310
17	441.5	0.7309	−0.7217	441.3	0.7716	441.3	0.8506
18	446.5	0.7644	−0.7218	446.3	0.7937	446.3	0.8679
19				451.3	0.8123	451.3	0.8841
20				456.3	0.8279	456.3	0.8986

注：$T_0 = 30°\mathrm{C}, H_0 = 55.37\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}$.

和多重扫描速率数据 $[\beta_i, T_{\mathrm{p}i}(i = 1, 2, 3)]$：

$\beta/(\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	$T_{\mathrm{p}}/\mathrm{K}$
15	705.7
10	692.2
5	678.5

(1) 用 MacCallum-Tanner 法、微分方程法逻辑选择确定题称物第二阶段热分解反应的最概然机理函数和动力学参数.

(2) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算该反应的动力学参数.

[6-20] 略述 Popescu 法推断最概然 $G(\alpha)$ 的优点. 它是一种多重扫描速率法吗?

[6-21]　试用下表中列出的动力学分析方法处理 $Pr[(C_5H_8NS_2)_3(C_{12}H_8N_2)]$ 的非定温 TG-DTG 数据：

5°C/min			10°C/min			15°C/min			20°C/min		
T/°C	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$	T/°C	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$	T/°C	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$	T/°C	α	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$
280	0.3500	0.8868	302	0.4410	0.9194	288	0.2534	0.5964	299	0.3035	0.6574
281	0.3601	0.8994	303	0.4546	0.9251	289	0.2623	0.6097	300	0.3129	0.6705
282	0.3763	0.9109	304	0.4681	0.9297	290	0.2712	0.6227	301	0.3223	0.6833
283	0.3998	0.9209	305	0.4818	0.9333	291	0.2804	0.6355	302	0.3319	0.6961
284	0.4186	0.9292	306	0.4960	0.9358	292	0.2898	0.6480	303	0.3415	0.7084
285	0.4335	0.9376	307	0.5112	0.9373	293	0.2993	0.6602	304	0.3518	0.7204
286	0.4465	0.9437	308	0.5260	0.9381	294	0.3091	0.6721	305	0.3625	0.7320
287	0.4595	0.9492	309	0.5408	0.9381	295	0.3193	0.6836	306	0.3733	0.7432
288	0.4714	0.9534	310	0.5556	0.9374	296	0.3298	0.6946	307	0.3841	0.7540
289	0.4830	0.9565	311	0.5701	0.9362	297	0.3404	0.7052	308	0.3950	0.7643
290	0.4957	0.9588	312	0.5849	0.9345	298	0.3509	0.7152	309	0.4062	0.7741
291	0.5087	0.9595	313	0.5995	0.9321	299	0.3615	0.7246	310	0.4177	0.7836
292	0.5224	0.9583	314	0.6138	0.9291	300	0.3722	0.7334	311	0.4296	0.7927
293	0.5366	0.9568	315	0.6283	0.9255	301	0.3828	0.7416	312	0.4414	0.8013
294	0.5508	0.9545	316	0.6427	0.9212	302	0.3937	0.7492	313	0.4536	0.8098
295	0.5660	0.9518	317	0.6572	0.9161	303	0.4048	0.7561	314	0.4660	0.8180
296	0.5810	0.9497	318	0.6710	0.9101	304	0.4157	0.7625	315	0.4786	0.8258
297	0.5956	0.9469	319	0.6845	0.9033	305	0.4269	0.7684	316	0.4914	0.8332
298	0.6101	0.9436	320	0.6981	0.8956	306	0.4378	0.7737	317	0.5045	0.8402
299	0.6246	0.9392	321	0.7112	0.8870	307	0.4496	0.7785	318	0.5172	0.8469
300	0.6389	0.9340	322	0.7237	0.8784	308	0.4615	0.7830	319	0.5301	0.8535
301	0.6534	0.9280	323	0.7356	0.8678	309	0.4736	0.7871	320	0.5434	0.8600
302	0.6676	0.9208	324	0.7473	0.8561	310	0.4856	0.7911	321	0.5566	0.8661
303	0.6808	0.9152	325	0.7588	0.8434	311	0.4978	0.7948	322	0.5699	0.8721
304	0.6929	0.9082	326	0.7702	0.8295	312	0.5107	0.7982	323	0.5827	0.8774
305	0.7055	0.8996	327	0.7813	0.8146	313	0.5240	0.8012	324	0.5956	0.8821
306	0.7180	0.8911	328	0.7925	0.7985	314	0.5369	0.8039	325	0.6087	0.8862
307	0.7301	0.8802	329	0.8038	0.7813	315	0.5500	0.8063	326	0.6226	0.8895
308	0.7420	0.8659	330	0.8149	0.7631	316	0.5634	0.8084	327	0.6365	0.8919
309	0.7537	0.8537	331	0.8256	0.7440	317	0.5765	0.8093	328	0.6491	0.8932
$T_0 = 187$ °C	$T_\mathrm{p} = 290.55$ °C		$T_0 = 190$ °C	$T_\mathrm{p} = 308.75$ °C		$T_0 = 191$ °C	$T_\mathrm{p} = 320.86$ °C		$T_0 = 201$ °C	$T_\mathrm{p} = 328.82$ °C	

逻辑选择在一定程度上可信的 $f(\alpha)$、E 和 A.

[6-22]　用通式表达下表中微分式、积分式：

函数号	积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
10	$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}}\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$
11	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$
12	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$
13	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$\frac{5}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$
14	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$
15	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$
16	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$\frac{4}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$
17	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
18	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{1}{2}}$
19	$[-\ln(1-\alpha)]^{3}$	$\frac{1}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$
20	$[-\ln(1-\alpha)]^{4}$	$\frac{1}{4}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$

[6-23]　将下表所列微分式、积分式归纳为相应的通式.

积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
$\alpha^{\frac{1}{4}}$	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$
$\alpha^{\frac{1}{3}}$	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$
$\alpha^{\frac{1}{2}}$	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$
$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{1}}=\alpha$	1
$\alpha^{\frac{3}{2}}$	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$
α^{2}	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$

[6-24]　将下表所列表达式归纳成相应的通式.

积分形式 $G(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$	$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$
$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
$1-(1-\alpha)^{2}$	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$
$1-(1-\alpha)^{3}$	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$
$1-(1-\alpha)^{4}$	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$

[6-25]　试用双等双步法和表 6-30 所列机理函数分析表 6-31 和表 6-32 所示热分解反应实验数据, 确定动力学三因子 (活化能、指前因子、$f(\alpha)$).

表 6-30　机理函数

机理 (代号)	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$
Avrami-Erofee(m =2,3,4) (Code: AE2,AE3,AE4)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$	$m[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
扩散机理:(D1)	α^{-1}	$1/2\alpha^2$
(D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
(D3)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein((D4))	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$3/2[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}]$
反应级数 (R) n=1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
$n \neq 1$	$(1-\alpha)^n$	$[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n)$

表 6-31　相同温度对不同升温速率的转化率

T/K	α						
	$\beta=1$ K · min^{-1}	$\beta=2$ K · min^{-1}	$\beta=5$ K · min^{-1}	$\beta=10$ K · min^{-1}	$\beta=20$ K · min^{-1}	$\beta=50$ K · min^{-1}	$\beta=100$ K · min^{-1}
336.245	0.65093	0.41006	0.19220	0.10000	—	—	—
344.346	0.89114	0.67195	0.36213	0.20000	0.10747	—	—
352.535	—	0.90000	0.60187	0.37090	0.20660	0.08100	—
362.363	—	—	0.87502	0.65092	0.41000	0.19219	0.1000
367.602	—	—		0.80000	0.55325	0.27785	0.1558

表 6-32　相同转化率对不同升温速率的温度

α	T/K						
	$\beta=1$ K · min^{-1}	$\beta=2$ K · min^{-1}	$\beta=5$ K · min^{-1}	$\beta=10$ K · min^{-1}	$\beta=20$ K · min^{-1}	$\beta=50$ K · min^{-1}	$\beta=100$ K · min^{-1}
0.1	313.549	320.062	329.085	336.245	343.715	354.097	362.363
0.4	328.774	335.921	345.845	353.738	361.988	373.482	382.657
0.8	340.773	348.441	359.105	367.602	376.497	388.913	398.844
0.9	344.694	352.535	363.447	372.146	381.257	393.984	404.170

[6-26]　双等双步法是一种多重扫描速率法还是一种单一扫描速率法?

[6-27]　简要叙述双等双步法的优点.

第 7 章　动力学补偿效应

动力学补偿效应是热分析动力学研究中的一个重要内容. 通常, 将 ln$A$ 与 E 呈线性关系的现象, 称为动力学补偿效应. 其数学表达式为

$$\ln A = aE + b \tag{7-1}$$

式中, a 和 b 为补偿参数, a 的单位为 mol·kJ^{-1}.

式 (7-1) 表明, A 对 E 变化的效应得到部分补偿. 通过式 (7-1), 可从已知 E 值预测 A 的实验值, 或从已知 A 值预测 E 值. 从关系式 (7-2) 预估某一温度下的 k 值.

$$k = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = A\exp\left[\frac{-(\ln A - b)}{aRT}\right] \tag{7-2}$$

上述补偿效应在下述各类系统和反应过程中广泛存在.

7.1　对同一反应采用不同机理函数处理的系统

对同一反应采用不同机理函数处理的系统存在的动力学补偿效应具有普遍性. 在含能材料领域, 为了考察同一反应采用不同机理函数处理系统的补偿效应, 胡荣祖 [70] 根据表 7-1～ 表 7-4 中的实验数据, 用普适积分方程 (4-46)、微分方程 (5-8) 和表 4-1、表 5-1 中列出的 30 种机理函数, 计算了 5 种含能材料：铸装单基药、双基药、1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环 [4.4.0] 癸烷、双基推进剂 DP-1 和 DP-2 的动力学参数 (数据见表 7-5～ 表 7-9), 用最小二乘法拟合了表 7-5～ 表 7-9 中的动力学数据：E_i, lgA_i(i=1, 2, $\cdots$, m), 得到了表 7-10 中的补偿参数 a, b 和相关系数 r 值. 据此证实在同一反应采用不同机理函数处理的系统中确实存在动力学补偿效应. 为了说明这类动力学补偿效应存在普遍性, 表 7-10 中同时列出了其他物质热分解反应的 a, b 值, 以便比较.

表 7-1　用 DSC 测得的铸装单基药的数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ·s^{-1})	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ K^{-1}
1	456.2	0.0190	0.9791	5.360
2	458.2	0.0380	1.674	9.163
3	461.2	0.0640	2.427	13.29
4	464.2	0.1070	3.205	17.54
5	465.2	0.1300	3.757	20.57

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ $(\mathrm{mJ{\cdot}s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ $\mathrm{K^{-1}}$
6	467.2	0.1590	4.435	24.28
7	468.2	0.1920	5.322	29.14
8	470.2	0.2350	6.636	36.33
9	472.2	0.2840	8.301	45.45
10	473.2	0.3530	9.849	53.92
11	474.2	0.4240	10.74	58.82
12	477.2	0.5070	11.08	60.66

注：T_0=448.2K; H_0=2119mJ; β=0.0862K·s^{-1}.

表 7-2　用 DSC 测得的双基推进剂的数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ $(\mathrm{mJ{\cdot}s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ $\mathrm{K^{-1}}$
1	448.2	0.176	0.4100	4.108
2	454.2	0.0441	0.9205	9.222
3	458.2	0.0969	1.799	18.02
4	461.2	0.1322	2.159	21.63
5	463.2	0.1806	2.611	26.16
6	466.2	0.2555	3.347	33.53
7	467.2	0.2996	3.582	35.88
8	468.2	0.3480	4.008	40.16
9	470.2	0.3921	4.100	41.08
10	471.2	0.4405	4.276	42.84

注: T_0=441.2K; H_0=1140mJ; β=0.0876K· s^{-1}.

表 7-3　用 DSC 测得 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环 [4.4.0] 癸烷的数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ $(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ $\mathrm{K^{-1}}$
1	477.2	0.0145	0.3314	2.429
2	485.2	0.0253	0.5556	4.073
3	487.2	0.0393	0.9037	6.624
4	490.2	0.0556	1.228	9.004
5	493.2	0.0857	1.918	14.6
6	495.2	0.1190	2.634	19.31
7	497.2	0.1654	3.769	27.63
8	499.2	0.2332	5.295	38.81
9	500.2	0.3064	6.823	50.05
10	502.2	0.3904	8.485	62.19
11	503.2	0.5164	9.864	72.30
12	504.2	0.6133	10.73	78.68
13	505.2	0.6942	11.20	82.09

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ · s^{-1})	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ K^{-1}
14	506.2	0.7868	11.34	83.12
15	507.2	0.8740	10.50	76.99

注：T_0=471.2K; H_0=1554mJ; β=0.0878K·s^{-1}.

表 7-4 DSC 测得的双基推进剂 DP-1 和 DP-2 的数据

材料	数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H_t/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ·s^{-1})	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ K^{-1}
DP-1	1	451.65	0.0337	0.7196	6.691
	2	455.15	0.0577	0.9640	8.926
	3	457.65	0.0885	1.379	12.82
	4	460.65	0.1294	1.925	17.89
	5	463.15	0.1842	2.440	22.69
	6	466.15	0.2558	3.046	28.32
	7	468.65	0.3245	3.498	32.52
	8	470.15	0.3793	4.127	38.37
	9	471.65	0.4395	4.228	39.30
T_0=441.5K;H_0=1191mJ;	β=0.0903K·s^{-1}				
DP-2	1	453.15	0.0331	0.4853	5.934
	2	457.65	0.0646	0.7230	8.840
	3	460.65	0.1072	1.088	13.30
	4	465.15	0.1680	1.801	22.02
	5	467.65	0.2343	2.293	28.03
	6	470.15	0.3061	2.879	35.20
	7	471.15	0.3779	3.294	40.27
	8	473.15	0.4315	3.464	42.36
	9	474.65	0.4867	3.568	43.63
T_0=441.65K; H_0=908.8mJ;	β=0.0900K·s^{-1}				

表 7-5 用普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8) 分析铸装单基药热分解数据的结果

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	E /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q
1	437.44	44.9	0.988	0.687 458	406.13	41.5	0.989	0.534 294
2	453.95	46.5	0.990	0.615 434	431.25	44.0	0.992	0.433 544
3	459.84	46.5	0.990	0.591 121	440.24	44.4	0.993	0.403 690
4	471.65	47.8	0.992	0.547 196	457.95	46.4	0.994	0.359 185
5	36.79	1.15	0.968	0.012 904	65.96	4.41	0.951	0.066 142
6	34.59	1.00	0.967	0.011 801	60.82	3.92	0.950	0.057 707
7	414.00	41.2	0.985	0.772 153	373.42	36.8	0.984	0.644 560
8	508.35	52.0	0.994	0.450 655	511.29	52.4	0.996	0.330 448
9	190.76	18.2	0.993	0.078 635	202.23	19.5	0.992	0.099 703

续表

函数序号	普适积分方程 (4-46) E /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	微分方程 (5-8) E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q
10	91.12	7.35	0.989	0.026 169	116.04	10.1	0.978	0.088 000
11	41.29	1.91	0.969	0.015 934	76.38	5.81	0.950	0.091 266
12	−ve	−ve	0.624	0.016 364	40.38	1.84	0.837	0.100 849
13	1087.5	116	0.993	2.470 571	1072.7	114	0.994	1.837 605
14	−ve	−ve	0.942	0.020 578	24.06	0.05	0.662	0.108 899
15	489.68	50.8	0.993	0.491 999	484.43	50.3	0.995	0.325 442
16	788.61	83.5	0.993	1.289 312	777.04	82.3	0.995	0.896 243
17	177.35	16.4	0.990	0.087 633	177.84	16.5	0.991	0.081 851
18	120.49	10.7	0.957	0.191 892	64.60	4.59	0.697	0.635 448
19	141.26	12.8	0.976	0.145 320	107.47	9.21	0.924	0.282 975
20	102.10	8.72	0.930	0.234 640	26.60	0.47	0.286	1.161 563
21	181.74	16.7	0.991	0.083 795	185.97	17.2	0.992	0.083 168
22	183.96	16.8	0.992	0.082 174	190.06	17.5	0.992	0.085 569
23	164.63	15.2	0.987	0.103 134	153.77	14.1	0.985	0.105 989
24	301.03	30.0	0.988	0.328 995	276.94	27.4	0.988	0.262 071
25	28.24	0.42	0.960	0.009876	45.75	2.39	0.926	0.049 928
26	−ve	−ve	0.915	0.008 257	16.18	−ve	0.662	0.051 478
27	−ve	−ve	0.973	0.012 972	3.89	−ve	0.166	0.056 700
28	−ve	−ve	0.789	0.231 331	252.56	25.2	0.986	0.258 986
29	219.68	21.5	0.994	0.090 291	252.56	25.2	0.986	0.258 986
30	−ve	−ve	0.941	0.121 445	227.31	22.1	0.989	0.158 928

表 7-6　用普适积分方程（4-46）和微分方程（5-8）分析双基推进剂热分解数据的结果

函数序号	普适积分方程 (4-46) E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	微分方程 (5-8) E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q
1	389.57	40.0	0.997	0.153 859	352.07	35.8	0.992	0.320 362
2	402.64	41.2	0.997	0.134 292	371.65	37.8	0.992	0.235 232
3	407.26	41.0	0.998	0.128 888	378.59	37.9	0.995	0.209 472
4	416.52	42.1	0.998	0.121 353	392.30	39.4	0.997	0.168 187
5	25.44	−ve	0.836	0.044 804	46.99	2.33	0.962	0.284 31
6	23.72	−ve	0.826	0.041 974	43.20	1.98	0.943	0.374 29
7	370.31	36.8	0.996	0.182 561	325.35	31.8	0.988	0.438 096
8	445.14	45.4	0.998	0.125 970	433.59	44.2	0.998	0.114 736
9	162.85	15.2	0.994	0.052 932	163.51	15.4	0.996	0.035 584
10	73.59	5.44	0.973	0.049 450	88.57	7.17	0.992	0.020 832
11	28.96	0.53	0.851	0.051 138	54.68	3.44	0.983	0.016 273
12	−ve	−ve	0.645	0.055 111	24.31	0.07	0.939	0.013 019
13	966.17	103	0.998	0.495 714	937.83	100	0.998	0.544 559
14	−ve	−ve	0.894	0.057 955	10.66	−ve	0.799	0.011 981
15	430.62	44.7	0.998	0.118 238	412.82	42.8	0.998	0.128 565

续表

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
16	698.4	74.2	0.998	0.265 832	673.63	71.4	0.998	0.297 161
17	152.35	13.7	0.994	0.042 087	144.84	12.9	0.990	0.065 788
18	106.75	9.26	0.986	0.051 128	58.40	3.90	0.674	0.657 929
19	123.65	11.0	0.990	0.038 996	91.28	7.47	0.895	0.331 628
20	91.54	7.62	0.976	0.067 514	28.69	0.66	0.328	1.101 179
21	155.80	13.9	0.994	0.045 007	151.03	13.5	0.993	0.052 527
22	157.54	14.0	0.994	0.046 718	154.13	13.7	0.994	0.047 096
23	142.32	12.8	0.994	0.036 929	126.53	11.1	0.977	0.124 922
24	265.95	26.4	0.786	0.076 655	236.16	23.1	0.989	0.204 336
25	18.70	−ve	0.811	0.034 683	32.07	0.87	0.827	0.076 498
26	−ve	−ve	0.929	0.042 263	6.83	−ve	0.345	0.062 247
27	−ve	−ve	0.855	0.047 614	4.90	−ve	0.546	0.545 584
28	−ve	−ve	0.991	0.226 550	201.75	19.7	0.995	0.060 280
29	185.25	17.8	0.944	0.097 092	201.75	19.7	0.995	0.060 280
30	−ve	−ve	0.944	0.135 792	182.5	17.2	0.997	0.033 882

表 7-7 用普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8) 分析 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环 [4.4.0] 癸烷热分解数据的结果

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
1	499.28	48.6	0.975	3.408 301	496.71	48.3	0.983	2.246 143
2	527.64	51.3	0.971	4.361 546	544.07	53.0	0.979	3.314 534
3	538.75	51.8	0.970	4.815 237	562.84	54.4	0.976	3.980 052
4	561.25	54.2	0.966	5.867 469	598.96	58.2	0.971	5.658 812
5	60.49	3.35	0.726	0.863 867	128.21	10.3	0.945	0.508 820
6	56.34	2.99	0.717	0.789 531	116.17	9.21	0.958	0.310 885
7	467.94	44.2	0.977	2.657 792	452.95	42.6	0.984	1.680 247
8	653.22	62.2	0.952	10.760 357	707.75	69.8	0.951	13.881 100
9	254.13	22.7	0.926	2.618 090	312.75	29.8	0.945	3.041 259
10	127.94	10.5	0.862	1.490 356	204.31	18.5	0.931	0.168 649
11	69.35	4.54	0.740	1.046 374	152.33	13.1	0.917	1.143 375
12	10.75	−ve	0.206	0.682 314	102.88	8.01	0.894	0.698 126
13	1299.84	131	0.970	27.153 831	1348.28	136	0.970	29.890 557
14	−ve	−ve	0.381	0.530 256	79.53	5.54	0.873	0.515 419
15	596.70	59.0	0.960	7.919 443	652.53	64.9	0.961	9.097 446
16	948.27	95.3	0.967	16.098 023	999.30	100	0.967	18.053 791
17	219.11	19.6	0.935	1.802 018	260.86	23.9	0.967	1.207 520
18	131.58	10.9	0.942	0.576 677	29.66	0.35	0.145	10.758 566
19	159.64	13.8	0.946	0.787 591	113.13	8.94	0.720	3.122 452
20	109.51	8.72	0.932	0.474 659	−ve	−ve	—	—

续表

函数序号	普适积分方程 (4-46) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	微分方程 (5-8) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
21	227.41	20.3	0.932	2.032 752	278.06	25.6	0.961	1.683 292
22	231.69	20.6	0.931	2.162 539	286.70	26.4	0.957	1.972 058
23	196.42	17.4	0.941	1.295 677	209.95	18.8	0.975	0.598 644
24	347.85	33.0	0.966	2.225 625	351.08	33.3	0.980	1.279 116
25	44.99	1.92	0.680	0.618 457	80.53	5.60	0.931	0.259 863
26	−ve	−ve	0.131	0.448 879	43.18	1.73	0.819	0.240 324
27	−ve	−ve	0.631	0.374 620	26.26	−ve	0.651	0.248 628
28	4.52	−ve	0.039	3.473 650	418.50	41.0	0.903	10.342 634
29	307.37	29.3	0.900	0.580 763	418.50	41.0	0.903	10.342 634
30	−ve	−ve	0.595	1.242 520	365.36	35.1	0.923	6.088 878

表 7-8　用普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8) 分析双基推进剂 DP-1 热分解数据的结果

函数序号	普适积分方程 (4-46) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	微分方程 (5-8) $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
1	359.49	36.6	0.997	0.086 183	322.77	32.5	0.996	0.114 430
2	373.80	38.0	0.998	0.063 865	344.35	34.7	0.997	0.074 316
3	378.87	37.9	0.998	0.056 594	352.03	34.9	0.998	0.062 407
4	389.03	39.1	0.999	0.043 772	367.18	36.6	0.999	0.044 006
5	28.90	0.29	0.978	0.004 860	45.77	2.15	0.978	0.011 677
6	27.10	0.16	0.978	0.004 199	41.53	1.76	0.975	0.011 200
7	338.72	33.2	0.996	0.114 319	293.85	28.2	0.992	0.161 552
8	420.48	42.7	0.999	0.018 727	412.83	41.8	0.999	0.026 400
9	156.75	14.6	0.999	0.003 647	157.02	14.6	0.997	0.015 555
10	74.16	5.51	0.997	0.004 411	86.46	6.89	0.992	0.015 407
11	32.86	0.98	0.977	0.006 496	54.40	3.36	0.979	0.015 665
12	−ve	−ve	0.691	0.009 716	25.63	0.16	0.913	0.016 372
13	900.06	96.2	0.999	0.201 112	877.19	93.7	0.999	0.153 311
14	−ve	−ve	0.948	0.011 751	12.68	−ve	0.744	0.017 334
15	404.52	41.8	0.999	0.028 601	389.85	40.2	0.999	0.028 259
16	652.29	69.0	0.999	0.094 422	632.18	66.8	0.999	0.072 155
17	154.22	13.0	0.999	0.004 657	136.21	12.0	0.996	0.016 517
18	95.49	8.00	0.984	0.035 456	41.64	2.03	0.677	0.256 017
19	113.84	9.94	0.993	0.020 414	77.04	5.86	0.932	0.1124 55
20	79.06	6.23	0.969	0.050 281	10.96	−ve	0.183	0.460 687
21	149.00	13.2	0.999	0.003 995	143.10	12.6	0.997	0.014 508
22	150.92	13.3	0.999	0.003 779	146.56	12.8	0.997	0.014 138
23	134.23	12.0	0.998	0.008 255	115.87	9.96	0.990	0.032 800
24	246.86	24.3	0.997	0.036 064	216.54	20.9	0.995	0.061 265

续表

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
25	21.60	−ve	0.977	0.002 754	29.15	0.51	0.932	0.016 199
26	−ve	−ve	0.918	0.005 878	6.14	−ve	0.530	0.013 047
27	−ve	−ve	0.973	0.008 369	4.48	−ve	0.751	0.392 390
28	−ve	−ve	0.854	0.088 850	199.71	19.5	0.994	0.058 532
29	181.41	17.4	0.998	0.012 696	199.71	19.5	0.994	0.058 532
30	−ve	−ve	0.961	0.047 495	178.21	16.7	0.996	0.029 640

表 7-9 用普适积分方程 (4-46) 和微分方程 (5-8) 分析双基推进剂 DP-2 热分解数据的结果

函数	普适积分方程 (4-46)				微分方程 (5-8)			
序号	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
1	362.1	36.7	0.997	0.091 462	339.82	34.2	0.996	0.115 243
2	377.62	38.2	0.998	0.081 174	363.49	36.6	0.998	0.084 745
3	383.15	38.2	0.998	0.079 147	371.97	36.9	0.998	0.074 376
4	394.23	39.4	0.998	0.078 359	388.67	38.8	0.998	0.069 059
5	34.81	0.91	0.965	0.012 215	60.46	3.72	0.973	0.027 749
6	32.75	0.76	0.965	0.010 680	55.48	3.25	0.969	0.027 057
7	340.45	33.3	0.997	0.108 285	309.41	29.8	0.994	0.157 146
8	428.67	43.4	0.998	0.104 935	438.96	44.6	0.998	0.122 626
9	163.07	15.2	0.996	0.026 852	177.57	16.8	0.995	0.042 726
10	80.38	6.15	0.990	0.018 183	104.48	8.82	0.988	0.036 628
11	39.04	1.63	0.964	0.015 904	70.57	5.09	0.975	0.034 716
12	−ve	−ve	0.215	0.014 994	39.53	1.65	0.929	0.033 851
13	907.30	96.6	0.998	0.351 426	903.03	96.2	0.999	0.299 220 6
14	−ve	−ve	0.909	0.025 053	25.41	0.05	0.850	0.034 068
15	411.15	42.3	0.998	0.085 731	413.64	42.6	0.998	0.082 668
16	659.22	69.5	0.998	0.193 922	657.25	69.3	0.999	0.164 222
17	150.49	13.5	0.997	0.018 691	154.18	13.9	0.995	0.031 282
18	97.33	8.13	0.986	0.036 191	47.01	2.57	0.656	0.397 723
19	116.71	10.2	0.994	0.022 268	82.26	6.92	0.930	0.164 600
20	80.26	6.29	0.971	0.051 884	12.40	−ve	0.169	0.744 930
21	154.61	13.8	0.996	0.020 705	161.93	14.6	0.996	0.032049
22	156.70	13.9	0.996	0.021 968	165.82	14.9	0.996	0.033 578
23	138.58	12.4	0.997	0.016 119	131.25	11.6	0.990	0.047 461
24	250.37	24.6	0.997	0.044 227	233.29	22.7	0.995	0.072 957
25	26.79	0.22	0.965	0.007 138	40.90	1.76	0.928	0.036 825
26	−ve	−ve	0.800	0.008 395	16.04	−ve	0.706	0.036 136
27	−ve	−ve	0.960	0.009 820	5.23	−ve	0.308	0.036 469
28	−ve	−ve	0.745	0.121 028	225.36	22.2	0.990	0.146 942
29	190.24	18.3	0.993	0.066 635	225.36	22.2	0.990	0.146 942
30	−ve	−ve	0.946	0.056 507	201.31	19.2	0.993	0.081 390

表 7-10　一些材料热分解反应的动力学补偿参数值

No.	材料的热分解过程	使用机理函数数目	用于计算E和A的方程	补偿参数			文献
				a	b	r	
1	铸装单基药	24	方程(4-46)、(5-8)	0.2501	−6.3082	0.9999	[185]
2	双基推进剂	21	方程 (4-46)、(5-8)	0.2515	−6.3714	0.9998	[185]
3	1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环 [4.4.0] 癸烷	24	方程(4-46)、(5-8)	0.2367	−6.4693	0.9998	[185]
4	DP-1 双基推进剂	23	方程 (4-46)、(5-8)	0.2522	−6.6835	0.9998	[185]
5	DP-2 双基推进剂	23	方程 (4-46)、(5-8)	0.2511	−6.6292	0.9998	[185]
6	2,6-二硝基苯酚 (数据见本书表 6-3)	23	方程 (4-46)、(5-8)	0.2056	−6.7163	0.9996	[185]
7	2,6-二硝基苯酚 (数据见本书表 6-4)	24	方程 (4-46)、(5-8)	0.2059	−6.1682	0.9961	[185]
8	2,6-二硝基苯酚 (数据见本书表 6-5)	23	方程 (4-46)、(5-8)	0.2020	−6.3761	0.9994	[185]
9	2,6-二硝基苯酚 (数据见本书表 6-6)	23	方程 (4-46)、(5-8)	0.2013	−6.6696	0.9995	[185]
10	$SrCl_2·6H_2O \longrightarrow SrCl_2·2H_2O$	32	方程 (4-9)、(5-76)	0.3685	1.2584	0.9999	[186]
11	$SrCl_2·2H_2O \longrightarrow SrCl_2·H_2O$	32	方程 (4-9)、(5-76)	0.3346	−2.3143	0.9999	[186]
12	$SrCl_2·H_2O \longrightarrow SrCl_2$	32	方程 (4-9)、(5-76)	0.2907	−2.4005	0.9998	[186]
13	酚醛树脂	12	方程 (4-9)	0.2703	−29.8171		[187]
14	$La(NCS)_3·3ALa \longrightarrow La(NCS)_3·2H_2O$		方程 (4-9)	0.25	−5.71	0.9997	[188]
15	$Ce(NCS)_3·3ALa \longrightarrow Ce(NCS)_3·2H_2O$		方程 (4-9)	0.24	−6.03	0.9993	[188]
16	$Pr(NCS)_3·3ALa \longrightarrow Pr(NCS)_3·2H_2O$		方程 (4-9)	0.25	−5.85	0.9996	[188]
17	$Nd(NCS)_3·3ALa \longrightarrow Nd(NCS)_3·2H_2O$		方程 (4-9)	0.24	−6.20	0.9987	[188]
18	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_2H_5]_2$	14		0.2593	−7.4972	0.9663	[189]
19	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_4H_9]_2$	14		0.2505	−7.1703	0.9742	[189]
20	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_6H_{13}]_2$	14		0.2537	−7.2255	0.9728	[189]
21	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_8H_{17}]_2$	14		0.2471	−6.8732	0.9812	[189]
22	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_{10}H_{21}]_2$	14		0.2468	−6.8364	0.9813	[189]
23	$UO_2(NO_3)_2[CH_2(CH_2)_4CONC_{12}H_{25}]_2$	14		0.2257	−7.4166	0.9736	[189]
24	一水合草酸钙脱水反应			0.2577	−0.7575		[190]
25	邻香兰素乙二胺合Ni(II)第二步热分解过程			0.181	−0.389		[191]
26	邻香兰素甘氨酸三吡啶合 Ni(II) 第一步热分解过程			0.306	−1.047	0.9950	[192]
27	$Na_4K[Cu(HIO_6)_2]·12H_2O \longrightarrow Na_4K[Cu(HIO_6)_2]·10H_2O$	18	方程 (4-9)	0.3476	−7.544		[193]

续表

No.	材料的热分解过程	使用机理函数数目	用于计算 E 和 A 的方程	补偿参数			文献
				a	b	r	
28	$Na_4K[Cu(HIO_6)_2]\cdot 10H_2O \longrightarrow Na_4K[Cu(HIO_6)_2]$	18	方程 (4-9)	0.3321	−9.497		[193]
29	*trans*-$K_2[Cr(OH)(C_2O_4)_2(H_2O)]\cdot 3H_2O \longrightarrow$ *trans*-$K[Cr(OH)(C_2O_4)_2(H_2O)]$,6.0mg	14	方程 (4-9)	0.3200	0.7401	0.9882	[194]
30	同 29 反应,7.4mg	14	方程 (4-9)	0.3261	−0.2600	0.9993	[194]
31	同 29 反应,12.1mg	14	方程 (4-9)	0.3274	−0.2935	0.9993	[194]
32	同 29 反应,15.4mg	14	方程 (4-9)	0.3294	0.1691	0.9997	[194]
33	$Cu_2C_{38}H_{30}N_6O_6 \longrightarrow CuO$	19	方程 (4-9)、(5-76)	0.200	0.5298	0.9994	[195]
34	$Mn_2C_{38}H_{30}N_6O_6\cdot 2H_2O \longrightarrow Mn_2C_{38}H_{30}N_6O_6$	19	方程 (4-9) 、(5-76)	0.1700	0.4905	0.9994	[196]

7.2 对性质相近的同类型物质在相同实验条件下进行的同类型反应

为了考察在性质相近的同类型含能材料的热分解反应中是否存在动力学补偿效应, 胡荣祖及其合作者 [185] 在 CDR-1 型差动热分析仪上进行了 16 个硝仿系炸药、14 个多硝基芳香系炸药、11 个硝胺系炸药、8 个呋咱系炸药、22 种混合炸药和 12 种推进剂在同一实验条件 (试样量：0.7∼1mg；升温速率 0.5∼23K·min^{-1}；气氛, 静态空气；参比物, α-Al_2O_3；样品池, 卷边铝池) 下的热分解实验, 用 Kissinger 法处理实验数据：[β_i, T_{pdi}, i=1, 2, $\cdots$, 4(或 5)] 得到如表 7-11 所示的动力学参量 (E_k 和 lgA_k). 据此, 得到表 7-12 所示的动力学补偿效应关系式, 证实在性质相近的同类型含能材料的热分解反应中确实存在动力学参量间的补偿关系.

表 7-11 含能材料热分解反应的动力学参量

No.	含能材料	E_k/(kJ · mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	No.	含能材料	E_k/(kJ · mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})
1	**硝仿系炸药**				硝基-氨基乙酸三硝基乙酯		
1.1	N-硝基-N-三硝基乙基甲胺	122.8	12.1	1.6	四 (2,2,2-三硝基乙基) 原酸酯	170.4	16.3
1.2	重 (β,β,β-三硝基乙基-N-硝基) 乙二胺	200.7	20.6	1.7	1-(2,2,2-三硝基乙基) 咪唑烷酮-2	122.2	12.5
				1.8	1,3-重 (三硝基乙基)-咪唑烷酮-2	176.9	17.7
1.3	重 (2,2,2-三硝基乙醇) 缩甲醛	138.2	12.9	1.9	2,6-双 (2,2,2-三硝基乙基)-2,3,6,8-四氮杂双环 [3.3.0] 辛二酮-3.7	206.6	20.7
1.4	重三硝基乙基硝胺	128.0	12.9				
1.5	N-(2,2,2-三硝基乙基)-N-	145.3	13.9				

续表

No.	含能材料	E_k/(kJ · mol^{-1})	lg(A_k /s^{-1})
1.10	2,6-二硝基-4,8-双 (三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环 [3.3.0] 辛二酮-3,7	175.1	16.8
1.11	4,8-二 (β,β,β-三硝基乙基-2,4,6,6,8-四氮杂双环 [3.3.1] 壬二酮-3,7	159.1	15.4
1.12	2,6-二硝基-4,8-双 (2,2,2-三硝基乙基)-2,3,6,8-四氮杂双环 [3.3.1]-壬二酮-3,7	182.0	18.2
1.13	1,5-二甲基-2,6-双 (2,2,2-三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环 [3.3.0] 辛二酮-3,7	208.7	20.4
1.14	1,5-二甲基-2.6-双 (2,2,2-三硝基乙基)-4,8-二硝基-2,4,6,8-四氮杂双环 [3.3.0] 辛二酮-3,7	221.2	21.8
1.15	2,5,7-三硝基-7-(2,2,2-三硝基乙基)-2,5,7,9-四氮杂双环 [4.3.0] 壬酮-8	208.0	20.6
1.16	1-硝基-3(β,β,β-三硝基乙基)-2-咪唑烷酮	114.0	10.4
2	**多硝基芳香系炸药**		
2.1	特屈儿	173.5	16.9
2.2	2,4,6-三硝基间苯二酚	191.6	14.7
2.3	3,3′,5,5′-四氨基-2,2′,4,4′,6,6′-六硝基联苯	213.0	18.8
2.4	二苦氨基三硝基苯	390.8	36.9
2.5	2,3,8,9-四硝基-1,4,5,6,7,10,11,12-八氢-5,6,11,12-四氮杂丁省	161.0	12.8
2.6	1,3-二苦氨基-2,4,6-三硝基苯	390.9	37.0
2.7	2,2′,4,4′,6,6′-六硝基-3,3′,5,5′-四氨基联苯	212.9	18.8
2.8	1,3-双 (2,4-二硝基苯胺基)-2,4,6-三硝基苯	180.3	13.7
2.9	1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯	214.7	15.1
2.10	1,2,3,4,7,8,9,10-八硝基 -5,6,11,12-四氢-5,6,11,12-四氮杂丁省	145.1	10.7
2.11	六硝基芪	248.5	19.1
2.12	1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯	196.4	15.1
2.13	四硝基四甲氧基联苯	187.0	13.4
2.14	磷苯二甲酸二 (2,2-二硝基丙基) 酯	198.7	17.9
3	**硝胺系炸药**		
3.1	黑索今	140.0	12.5
3.2	R-盐	169.6	16.9
3.3	奥克托今	373.7	33.8
3.4	1,3,3,5,7,7-六硝基-1,5-二氮基杂环辛烷	210.7	18.2
3.5	硝基胍	291.6	27.8
3.6	2,2,4,6,6-五硝基-4-氮杂庚烷	111.9	10.1
3.7	N,N''-二硝基 -1,2-肼二甲酰亚胺	203.9	20.8
3.8	特屈儿	173.5	16.9
3.9	1-羟基-2,4,6-三-N-硝基-三氮杂环已烷	184.7	18.6
3.10	1,1,3-三硝基-1-溴-3-氮杂丁烷	115.0	11.1
3.11	2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环 [7.3.0.0.^{3,7}] 十二烷酮-5,11	165.7	15.4
4	**呋咱系炸药**		
4.1	1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双呋咱 [3,4,c][3,4,h] 十氢化萘	79.6	8.9
4.2	1,4,5,8-四氮杂双呋咱 [3,4,c][3,4,h] 十氢化萘	183	16.9
4.3	1-硝基哌嗪-2,3-并 [1′,3′-二硝基咪唑烷酮-2′]-5,6-并呋咱	232	23.4
4.4	哌嗪 2,3-并 [咪唑烷酮-2′]-5,6-并呋咱	156	13.9
4.5	1,4-二硝基哌嗪-2,3-并-(N,N'-二硝基咪唑烷)-5,6-并呋咱	270	31.8
4.6	1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘-2,3-并呋咱	218	25.1
4.7	1,4,6-三硝基-1,4,6-三氮杂环庚烷-2,3-并呋咱	283	32.1
4.8	N-硝基哌嗪-2,3-并-(N,	232	23.4

续表

No.	含能材料	E_k/(kJ · mol^{-1})	lg(A_k /s^{-1})	No.	含能材料	E_k/(kJ · mol^{-1})	lg(A_k /s^{-1})
	N'-二硝基咪唑烷)-5,6-并呋咱			5.17	黑梯-17	237.0	22.6
				5.18	熔梯黑-10	147.7	13.3
5	**混合炸药**			5.19	固奥-86	214.4	19.2
5.1	固黑 3-7	123.2	11.2	5.20	聚奥-96	615.3	56.4
5.2	固黑-82	213.1	20.1	5.21	聚奥-96-1	214.4	19.2
5.3	固黑-84	160.6	14.7	5.22	聚奥-96-2	442.5	40.1
5.4	钝黑-20	217.6	21.4	**6**	**推进剂**		
5.5	钝黑-24	242.1	24.3	6.1	21 单基药	147.0	14.0
5.6	钝黑-32	176.9	16.1	6.2	CT 单基药	160.2	15.4
5.7	钝黑-80	259.2	24.5	6.3	CT-2 单基药	183.0	18.0
5.8	钝黑-95	145.2	12.8	6.4	CT-5 单基药	188.7	18.6
5.9	聚黑-82	193.6	18.2	6.5	DB-1 双基药	149.3	14.5
5.10	聚黑-86	225.1	21.1	6.6	DB-3 双基药	236.9	24.1
5.11	聚黑-92-1	176.2	16.1	6.7	2-3 双基药	149.3	14.5
5.12	聚黑 92-2	161.9	14.7	6.8	D-4 双基药	149.0	14.4
5.13	聚黑-94	129.1	11.3	6.9	D-6 双基药	225.2	22.7
5.14	聚黑-96	132.6	11.7	6.10	12 双基药	232.5	23.8
5.15	聚黑 97-1	203.7	18.9	6.11	三基药 32	175.8	17.5
5.16	聚黑-915	156.6	14.1	6.12	SD 三基药	206.4	20.9

表 7-12　同类型含能材料热分解反应的动力学补偿效应

No.	含能材料	动力学补偿效应关系式	r
1	硝仿系炸药	lgA_k=0.1030E_k−0.7941	0.9933
2	多硝基芳香系炸药	lgA_k=0.1051E_k−4.6780	0.9797
3	硝胺系炸药	lgA_k=0.0906E_k+0.7532	0.9901
4	呋咱系炸药	lgA_k=0.1210E_k−3.0739	0.9702
5	混合炸药	lgA_k=0.0923E_k−6.8178	0.9978
6	推进剂	lgA_k=0.1116E_k−2.2964	0.9992

用最小二乘法拟合表 7-13 和表 7-14 中列出的 9 个 N-三硝基乙基环脲硝胺化合物 (No.1～9), 7 个呋咱环化合物 (No.10～16) 和 28 个 NTO 及其金属盐 (No.1～28) 的热分解反应动力学参数, 得到如下动力学补偿效应数学表达式：

对化合物 No.1～9

$$\lg A_k = 0.0954E_k + 0.6594, \qquad r = 0.9943 \tag{7-3}$$

对化合物 No.10～16

$$\lg A_k = 0.1225E_k + 3.1508, \qquad r = 0.9732 \tag{7-4}$$

对化合物 No.1~28

$$\lg A_{\mathrm{k}} = 0.0882E_{\mathrm{k}} + 2.4610, \qquad r = 0.9873 \tag{7-5}$$

表 7-13　*N*-三硝基乙基环脲硝胺化合物和呋咱环化合物的热分解反应动力学参数

No.	化合物	β/(K·min^{-1})	T_p/℃	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r
1	H; O=C; N—CH$_2$; N—CH$_2$; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$	1.035	143.5	122.2	12.5	0.9999
		2.169	149.8			
		5.542	158.5			
		11.19	170.5			
		22.25	179.8			
2	CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; O=C; N—CH$_2$; N—CH$_2$; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$	1.139	179.2	177.0	17.8	0.9979
		2.292	185.0			
		5.438	192.2			
		11.04	200.8			
		22.64	208.2			
3	H; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; O=C; N—CH—N; C=O; N—CH—N; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; H	1.094	196.2	175.7	16.8	0.9932
		2.094	200.2			
		5.593	212.2			
		11.00	221.0			
		20.20	224.8			
4	NO$_2$; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; O=C; N—CH—N; C=O; N—CH—N; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; NO$_2$	1.208	191.0	207.1	20.7	0.9943
		2.080	193.0			
		5.417	204.0			
		11.15	209.2			
		22.38	215.2			
5	H; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; N—CH—N; O=C; CH$_2$; C=O; N—CH—N; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; H	1.208	183.5	169.5	16.6	0.9919
		2.300	191.0			
		5.278	200.5			
		9.938	207.5			
		21.90	215.5			
6	NO$_2$; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; N—CH—N; O=C; CH$_2$; C=O; N—CH—N; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; NO$_2$	1.175	182.0	182.0	18.2	0.9949
		2.143	187.5			
		4.750	197.2			
		11.00	204.0			
		22.00	209.5			
7	H; CH$_3$; CH$_2$C(NO$_2$)$_3$; O=C; N—C—N; C=O; N—C—N; (NO$_2$)$_3$CH$_2$C; CH$_3$; H	1.156	197.5	208.4	20.4	0.9967
		2.000	203.5			
		5.250	211.2			
		10.60	218.8			
		22.75	224.0			

续表

No.	化合物	$\beta/(\mathrm{K \cdot min^{-1}})$	$T_p/℃$	$E_k/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\lg(A_k/\mathrm{s^{-1}})$	r
8	NO_2 CH_3 $CH_2C(NO_2)_3$ N—C—N O=C C=O N—C—N $(NO_2)_3CH_2C$ CH_3 NO_2	1.906	203.5	209.2	20.5	0.9972
		5.188	211.5			
		11.13	217.2			
		23.00	225.2			
9	NO_2 $CH_2C(NO_2)_3$ H_2C—N—CH—N C=O H_2C—N—CH—N NO_2 NO_2	1.042	193.5	212.6	21.1	0.9976
		2.083	201.0			
		5.556	204.0			
		10.69	214.2			
		21.25	220.0			
10	NO_2 NO_2 H N=C—N—C—N—C=N O C C C O N=C—N—C—N—C=N H NO_2 NO_2			79.6	8.91	0.9994
11	H H H N=C—N—C—N—C=N O C C C O N=C—N—C—N—C=N H H H			184	16.9	0.999
12	H H NO_2 N=C—N—C—N O C=O N=C—N—C—N H NO_2 NO_2	2.222	199	232	23.4	0.9945
		5.571	206			
		10.50	212			
		22.89	217			
13	H H H N=C—N—C—N O C=O N=C—N—C—N H H H	1.040	212.75	156	13.9	0.9983
		2.085	219.25			
		5.290	231.25			
		10.32	241.25			
		20.55	250.25			
14	NO_2 H NO_2 N=C—N—C—N O CH_2 N=C—N—C—N H NO_2 NO_2	0.8659	139	270	31.8	0.9986
		2.000	142.5			
		5.037	147.5			
		10.83	152			
		22.71	156			
15	NO_2 H NO_2 N=C—N—C—N—CH_2 O N=C—N—C—N—CH_2 H NO_2 NO_2	1.032	139.5	218	25.1	0.9924
		2.136	143			
		5.306	148			
		11.04	153			
		21.07	159.5			

续表

No.	化合物	$\beta/(K\cdot min^{-1})$	$T_p/℃$	$E_k/(kJ\cdot mol^{-1})$	$lg(A_k/s^{-1})$	r
16	NO_2 N N=C CH_2 N—NO_2 O C N=C CH_2 N NO_2	1.102	155	283	32.1	0.9937
		2.146	158			
		5.083	162			
		10.87	166			
		23.88	172			

表 7-14　NTO 及其金属盐的热分解反应动力学参数

No.	化合物	$\beta/$ $(K\cdot min^{-1})$	$T_p/$ ℃	$E_k/$ $(kJ\cdot mol^{-1})$	$lg(A_k/s^{-1})$
1	NTO	1.046	265.5	519.7	48.07
		2.004	267.3		
		5.150	270.5		
		10.05	275.5		
		21.06	278.8		
2	$NH_3CH_2CH_2NH_3(NTO)$	1.045	230.8	214.1	19.4
		1.969	238.5		
		5.071	248.5		
		10.95	254.8		
		20.60	261.0		
3	$Li(NTO)\cdot 2H_2O$	2.056	280.9	321.1	27.91
		5.043	287.9		
		10.04	294.2		
		20.48	298.9		
4	$Na(NTO)\ \cdot H_2O$	2.009	246.3	185.7	16.14
		5.018	255.8		
		10.11	264.8		
		20.35	274.3		
5	$K(NTO)\cdot H_2O$	2.063	240.0	209.6	18.91
		5.009	246.5		
		10.50	254.8		
		20.67	263.8		
6	$Mg(NTO)_2\cdot 8H_2O$	2.074	264.1	119.3	8.83
		5.260	282.5		
		10.62	301.1		
		21.53	308.7		
7	$Ca(NTO)_2\cdot 4H_2O$	2.031	278.1	156.6	12.13
		5.123	296.5		
		10.24	304.5		
		21.39	316.7		
8	$Sr(NTO)_2\cdot 5H_2O$	2.049	294.9	199.4	15.78
		5.317	305.3		

续表

No.	化合物	β/ (K · min^{-1})	T_p/ ℃	E_k/ (kJ · mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})
		10.20	313.3		
		21.23	326.6		
9	$Ba(NTO)_2 \cdot 5H_2O$	2.003	282.5	156.1	11.96
		5.030	298.3		
		10.50	311.1		
		20.78	320.8		
10	$[Mn(H_2O)_6](NTO)_2 \cdot 2H_2O$	2.020	271.6	91.2	5.88
		5.050	293.9		
		10.43	305.3		
		20.68	336.3		
11	$[Co(H_2O)_6]$ $(NTO)_2 \cdot 2H_2O$	2.039	296.1	128.0	8.98
		5.113	312.9		
		10.18	326.6		
		20.73	345.6		
12	$[Ni(H_2O)_6](NTO)_2 \cdot 2H_2O$	2.042	320.8	118.4	7.56
		5.042	341.6		
		10.12	357.5		
		20.78	379.3		
13	$[Cu(NTO)_2$ $(H_2O)_2]$ $\cdot 2H_2O$	2.052	205.6	128.3	11.41
		5.131	215.3		
		10.37	225.1		
		20.95	240.1		
14	$Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O$	2.036	235.8	242.8	22.48
		5.177	245.1		
		10.44	250.3		
		20.57	256.6		
15	$Zn(NTO)_2 \cdot H_2O$	2.000	245.6	82.3	5.42
		5.150	263.1		
		10.52	288.6		
		20.64	307.1		
16	$Cd(NTO)_2 \cdot 4H_2O$	2.085	212.9	146.0	13.06
		5.059	227.9		
		10.32	237.1		
		20.59	242.8		
17	$Pb(NTO)_2(H_2O)$	2.000	204.1	270.1	27.22
		5.026	211.3		
		10.47	215.8		
		21.04	220.8		
18	$Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	2.023	243.9	259.8	23.9
		5.000	249.1		

续表

No.	化合物	β/ $(K \cdot min^{-1})$	T_p/ ℃	E_k/ $(kJ \cdot mol^{-1})$	$\lg(A_k/s^{-1})$
		10.27	256.3		
		20.57	263.3		
19	$La(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2.014	225.8	114.1	9.18
		5.139	248.3		
		10.14	254.6		
		20.35	268.3		
20	$Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2.030	224.6	106.1	8.36
		5.054	245.3		
		10.06	252.3		
		20.62	271.1		
21	$Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2.014	229.9	144.2	12.34
		5.015	242.9		
		10.13	252.6		
		21.40	264.9		
22	$Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O$	2.006	234.8	167.6	14.64
		5.034	247.6		
		10.29	255.1		
		20.69	265.3		
23	$Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2.081	240.8	171.4	14.86
		5.078	250.8		
		10.31	260.8		
		20.64	270.1		
24	$Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2.028	245.3	163.2	13.83
		4.899	256.6		
		10.31	270.8		
		20.35	274.3		
25	$Gd\ (NTO)_3 \cdot 7H_2O$	1.989	242.1	128.1	10.32
		4.975	252.1		
		10.14	271.3		
		20.44	278.8		
26	$Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	2.001	241.6	142.8	11.84
		5.122	253.1		
		10.25	268.3		
		20.68	275.8		
27	$Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	1.998	243.8	145.6	12.07
		5.214	256.1		
		10.16	270.1		
		20.74	278.1		
28	$Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	1.983	247.1	240.0	21.68
		5.076	255.5		
		10.16	259.3		
		20.75	269.6		

据此指出：对于性质相近的同类型物质在相同实验条件下进行同类型反应, 同样存在动力学补偿效应.

7.3 对同一物质在不同实验条件下发生不同反应的系统

该系统的典型实例为 $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ 在不同加热速率下的脱水反应 [173]. 胡荣祖用最小二乘法拟合了表 7-15 和表 7-16 中的动力学参数, 得该反应的动力学补偿方程如下：

$$\text{当 } \alpha=0.15\sim0.40 \text{ 时} \quad \ln A = 0.2715E - 7.7535, \quad r = 0.9987 \tag{7-6}$$

$$\text{当 } \alpha=0.65\sim0.95 \text{ 时} \quad \ln A = 0.2616E - 4.9672, \quad r = 0.9863 \tag{7-7}$$

据此说明同一物质在不同实验条件下发生的反应也存在动力学补偿效应.

表 7-15 不同加热速率下 $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ 的非等温动力学参数($\alpha= 0.15 \sim 0.40$)

No.	β=10K·min^{-1}			β=5K·min^{-1}			β=3K·min^{-1}			β=1 K·min^{-1}		
	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r
1	301.48	71.76	0.9988	363.13	90.59	0.9971	372.73	94.58	0.9966	444.31	116.39	0.9982
2	317.48	75.51	0.9992	382.39	95.32	0.9977	392.52	99.52	0.9973	467.71	122.43	0.9986
3	323.21	75.60	0.9993	389.30	95.76	0.9978	399.62	100.04	0.9975	476.10	123.34	0.9988
4	334.70	78.78	0.9995	403.13	99.65	0.9982	413.83	104.08	0.9979	492.91	128.17	0.9990
5	386.47	92.66	0.9922	464.97	116.59	0.9904	478.63	122.06	0.9930	567.36	149.11	0.9898
6	370.47	88.68	0.9998	446.12	111.76	0.9989	458.10	116.67	0.9988	545.23	143.19	0.9994
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	174.21	38.12	0.9997	208.49	49.22	0.9985	214.18	51.58	0.9983	255.75	64.33	0.9992
9	116.82	23.24	0.9988	140.96	30.75	0.9991	144.84	32.37	0.9992	172.45	40.91	0.9996
10	82.47	13.89	0.9996	100.59	19.56	0.9984	103.48	20.77	0.9982	124.32	27.25	0.9992
11	82.50	5.60	0.9996	64.63	9.47	0.9983	66.58	10.30	0.9980	80.51	14.69	0.9991
12	37.51	1.35	0.9996	46.65	4.32	0.9982	48.14	4.96	0.9979	58.60	8.32	0.9991
13	159.35	33.78	0.9993	192.77	44.07	0.9979	198.02	46.25	0.9975	236.65	58.11	0.9988
14	163.62	34.57	0.9995	197.91	45.12	0.9981	203.31	47.36	0.9978	242.90	59.51	0.9990
15	147.01	31.00	0.9987	177.91	40.54	0.9969	182.76	42.56	0.9965	218.60	53.57	0.9982
16	69.78	10.24	0.9986	85.30	15.13	0.9967	87.77	16.17	0.9962	105.75	21.79	0.9980
17	44.03	3.10	0.9984	54.44	6.46	0.9964	56.11	7.17	0.9958	68.13	10.99	0.9979
18	31.16	0.58	0.9982	39.60	2.01	0.9960	40.28	2.56	0.9954	49.32	5.50	0.9977
19	200.67	46.01	0.999	242.53	58.85	0.9993	249.16	61.59	0.9993	297.09	76.26	0.9996
20	19.37	3.71	0.9808	25.01	1.76	0.9876	25.99	1.34	0.9899	32.13	0.74	0.9856
21	46.20	4.50	0.9863	57.32	8.07	0.9905	59.18	8.81	0.9921	71.38	12.73	0.9882
22	99.86	19.97	0.9882	121.94	26.83	0.9915	125.58	28.32	0.9930	149.86	35.85	0.9893

表 7-16　不同加热速率下 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的非等温动力学参数($\alpha = 0.65 \sim 0.95$)

No.	β=10K·min^{-1}			β=5K·min^{-1}			β=3K·min^{-1}			β=1 K·min^{-1}		
	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln$A$	r
1	90.41	15.17	0.9933	108.63	20.77	0.9993	116.05	23.20	0.9985	123.95	26.18	0.9925
2	122.81	23.52	0.9962	146.69	30.81	0.9998	156.53	34.00	0.9991	167.30	38.02	0.9954
3	138.87	26.43	0.9972	165.51	34.54	0.9998	176.55	38.12	0.9992	188.80	42.66	0.9964
4	172.46	35.62	0.9985	204.84	45.45	0.9994	218.40	49.82	0.9990	233.75	55.47	0.9978
5	74.27	8.22	0.9925	89.56	12.94	0.9991	95.78	44.99	0.9983	102.38	17.49	0.9918
6	297.32	69.37	0.9996	350.83	85.54	0.9971	373.80	92.90	0.9971	400.88	102.71	0.9992
7	175.99	38.60	0.9934	209.94	48.87	0.9990	223.91	53.37	0.9989	238.41	58.82	0.9926
8	110.76	21.55	0.9993	131.87	28.03	0.9983	140.84	30.94	0.9981	151.21	34.77	0.9988
9	71.25	10.79	0.9993	85.39	15.19	0.9982	91.39	17.17	0.9980	98.39	19.76	0.9987
10	51.49	5.31	0.9992	62.14	8.67	0.9980	66.67	10.18	0.9979	71.96	12.15	0.9986
11	31.74	0.33	0.9991	38.90	2.00	0.9978	41.95	3.04	0.9976	45.53	4.41	0.9985
12	21.86	3.29	0.9989	27.28	1.45	0.9975	29.59	0.61	0.9973	32.32	0.42	0.9983
13	70.19	9.59	0.9974	84.40	14.00	0.9996	90.31	15.95	0.9991	96.95	18.43	0.9967
14	82.34	12.59	0.9983	98.63	17.62	0.9993	105.45	19.86	0.9989	113.21	22.74	0.9977
15	41.32	2.00	0.9920	50.52	4.93	0.9992	54.28	6.20	0.9983	58.31	7.75	0.9912
16	16.77	5.09	0.9879	21.47	3.46	0.9989	23.39	2.76	0.9977	25.49	1.92	0.9890
17	8.59	7.83	0.9796	11.79	6.57	0.9984	13.10	6.05	0.9967	14.55	5.42	0.9850
18	4.50	9.51	0.9592	6.94	8.35	0.9973	7.95	7.90	0.9950	9.08	7.37	0.9784
19	228.61	53.52	0.9992	269.51	65.94	0.9943	287.37	71.68	0.9947	309.01	79.47	0.9990
20	85.88	15.25	0.9974	101.91	20.23	0.9892	109.06	22.56	0.9900	118.02	25.80	0.9976
21	179.52	40.89	0.9976	211.41	50.63	0.9903	225.60	55.20	0.9906	243.37	61.55	0.9977
22	366.81	91.42	0.9977	430.39	110.67	0.9903	458.70	119.72	0.9909	494.06	132.31	0.9978

7.4　对同一物质同一反应不同经验函数指数间呈现的补偿效应

Adonyi 和 Korosi[197] 处理了表 7-17 中经验函数指数间的相互关系, 发现 m, n, p 之间存在另一种形式的补偿效应：

$$n = 0.38p + 0.30 \tag{7-8}$$

$$m = -1.15p + 0.46 \tag{7-9}$$

$$n = -0.38m + 0.59 \tag{7-10}$$

表 7-17 $CaCO_3$ 分解反应的动力学参量

No.	试样质量/mg	100	200	400	1000	2000
	温度范围/°C	680~820	670~840	680~850	740~905	830~908
1	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n$					
	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	16.69	19.36	17.55	16.25	20.69
	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	229.91	226.85	217.77	213.79	260.22
	n	0.45	0.38	0.39	0.41	0.52
	r	0.9986	0.9953	0.9979	0.9980	0.9937
2	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\alpha^m(1-\alpha)^n$					
	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	138.95	−13.20	41.71	−5.80	−6.43
	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	1282.35	−68.67	446.33	0.14	3.56
	n	1.35	0.19	0.40	0.32	0.34
	m	−4.25	1.28	−1.22	0.97	0.91
	r	0.9994	0.9969	0.9982	0.9990	0.9967
3	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p$					
	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	83.95	−29.87	39.05	18.23	−0.20
	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	795.95	−217.31	420.71	232.80	57.74
	n	0.03	0.75	−0.04	0.39	0.62
	p	−2.24	1.86	−1.07	−0.09	0.66
	r	0.9990	0.9975	0.9982	0.9980	0.9955
4	$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p$					
	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	141.32	−30.34	41.36	−1.16	−2.25
	$E/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	1303.92	−218.98	442.82	41.62	32.28
	n	1.95	0.79	0.17	−0.74	−1.15
	m	−5.79	−0.11	−0.65	3.95	5.17
	p	1.43	2.00	−0.54	−3.00	−4.14
	r	0.9994	0.9998	0.9982	0.9996	0.9985

7.5 不同方法处理同一组 TA 数据所得动力学参数间呈现的补偿效应

张建军用双等双步法和 Popescu 法处理了表 7-18 和表 7-19 中的等转化率数据, 得到了如表 7-20 和表 7-21 所示的动力学参数, 建立了 $\ln A$ 对 E 的关系式, 认为采用不同的数据处理方法得到的动力学参数间也存在动力学补偿效应.

表 7-18 $[Sm(p\text{-}MBA)_3phen]_2$ 分解反应第一步的等转化率数据

α	T/K				
	$\beta=2.5\mathrm{K\cdot min^{-1}}$	$\beta=5\mathrm{K\cdot min^{-1}}$	$\beta=7.5\mathrm{K\cdot min^{-1}}$	$\beta=10\mathrm{K\cdot min^{-1}}$	$\beta=15\mathrm{K\cdot min^{-1}}$
0.10	560.29	571.24	577.05	583.34	588.67

续表

α	T/K				
	$\beta=2.5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=7.5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=15\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
0.15	566.99	579.06	584.42	590.71	596.04
0.20	571.69	584.20	589.56	595.85	601.40
0.25	575.49	588.44	593.58	600.10	605.43
0.30	578.84	591.57	596.94	603.45	609.00
0.35	581.52	594.48	599.62	606.13	611.91
0.40	583.98	597.16	602.08	609.04	614.59
0.45	586.21	599.39	604.31	611.27	617.05
0.50	588.22	601.63	606.32	613.28	619.06
0.55	590.01	603.19	608.11	615.29	621.07
0.60	591.8	604.98	610.12	617.08	623.08
0.65	593.58	606.54	611.91	618.65	625.31
0.70	595.37	608.11	613.47	620.43	627.77
0.75	596.94	609.89	615.04	621.77	630.45
0.80	598.28	611.46	617.05	623.56	634.70
0.85	600.29	612.80	618.61	624.90	640.06
0.90	601.85	614.59	620.62	627.14	647.88

表 7-19　[Sm(*p*-MOBA)$_3$phen]$_2$ 分解反应第一步的等转化率数据

α	T/K				
	β=3K·min^{-1}	β =5K·min $^{-1}$	β =7K·min $^{-1}$	β =10K·min $^{-1}$	β =12K·min $^{-1}$
0.10	556.24	564.10	567.69	573.28	576.59
0.15	562.47	570.61	573.92	579.51	582.38
0.20	566.76	574.91	578.37	584.11	586.83
0.25	570.02	578.47	581.64	587.97	590.68
0.30	572.83	581.13	584.45	590.94	593.65
0.35	574.91	583.80	587.12	593.46	596.32
0.40	577.13	586.02	589.50	595.39	598.70
0.45	578.76	587.80	591.43	597.47	601.37
0.50	580.69	589.87	593.06	599.40	604.63
0.55	582.32	591.50	594.69	601.63	608.04
0.60	583.94	592.69	596.47	604.30	611.90

表 7-20　用双等双步法和Popescu法处理表 7-18 中数据所得的动力学参数值

α	双等双步法			$\alpha_n\sim\alpha_m$	Popescu 法		
	E/(kJ·mol^{-1})	ln A	r		E/(kJ·mol^{-1})	ln A	r
0.10	162.037	29.9763	−0.99849	0.35∼0.10	164.561	30.54662	−0.99661
0.15	162.971	30.14574	−0.99786	0.60∼0.15	165.208	30.73922	−0.99696
0.20	162.527	30.04926	−0.99780	0.60∼0.20	165.862	30.84742	−0.99689
0.25	163.104	30.16749	−0.99685	0.50∼0.25	167.755	31.18393	−0.99534
0.30	163.984	30.35132	−0.99758	0.60∼0.25	166.093	30.88293	−0.99721

续表

α	双等双步法			$\alpha_n \sim \alpha_m$	Popescu 法		
	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	ln A	r		$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	ln A	r
0.35	164.877	30.54426	−0.99743	0.45~0.30	165.682	30.75061	−0.9944
0.40	164.561	30.47803	−0.99659	0.50~0.30	168.357	31.30207	−0.99365
0.45	164.984	30.57032	−0.99685	0.60~0.35	165.857	30.82498	−0.99681
0.50	166.278	30.84069	−0.99635	0.70~0.35	161.478	29.96363	−0.99676
0.55	165.760	30.79594	−0.99675	0.60~0.40	166.709	31.0052	−0.99813
0.60	165.978	30.74815	−0.99734	0.70~0.40	161.35	29.94267	−0.99641
0.65	165.600	30.72470	−0.99825	0.70~0.45	160.449	29.7652	−0.99575
0.70	163.858	30.37579	−0.99819	0.60~0.50	162.265	30.13808	−0.99895
0.75	161.135	29.83465	−0.99731	0.65~0.50	161.246	29.93408	−0.99809
0.80	150.721	27.75013	−0.99479	0.60~0.55	165.647	30.7733	−0.99958
0.85	139.271	25.47876	−0.98362	0.65~0.60	160.058	29.69336	−0.98613
0.90	120.275	21.73577	−0.96621	0.70~0.60	153.299	28.34144	−0.97803
$\ln A = a + bE$=0.1988E−2.1896,　r=0.9996							

表 7-21　用双等双步法和 Popescu 法处理表 7-19 中数据所得的动力学参数值

α	双等双步法			$\alpha_n \sim \alpha_m$	Popescu 法		
	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	ln A	r		$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	ln A	r
0.10	176.1638	33.5500	−0.99812	0.45~0.10	172.1350	32.8786	−0.99625
0.15	183.3378	35.0865	−0.99764	0.50~0.10	165.2468	31.4526	−0.99014
0.20	183.8657	35.1924	−0.99803	0.55~0.10	153.9206	29.1114	−0.98316
0.25	180.4163	34.4537	−0.99692	0.30~0.15	177.4325	33.8968	−0.99579
0.30	180.3211	34.4410	−0.99729	0.40~0.15	177.0154	33.8430	−0.99645
0.35	177.7421	33.9032	−0.99696	0.50~0.15	161.4296	30.6408	−0.98715
0.40	179.3252	34.2407	−0.99718	0.30~0.20	173.7068	33.1216	−0.99322
0.45	173.2330	32.9777	−0.99693	0.35~0.20	169.9116	32.3515	−0.99423
0.50	166.8235	31.6401	−0.99264	0.45~0.20	165.2514	31.4269	−0.9943
0.55	156.5361	29.5109	−0.98835	0.50~0.20	157.7202	29.8710	−0.9826
0.60	143.7983	26.8882	−0.98406	0.40~0.25	177.1337	33.8593	−0.99542
				0.35~0.30	161.2608	30.5866	−0.9818
				0.40~0.30	176.1808	33.6591	−0.98882
				0.45~0.30	159.3232	30.2220	−0.98859
				0.40~0.35	189.9335	36.4783	−0.98716
$\ln A = a + bE$=0.2053E−2.5377,　r=0.9998							

习　题

[7-1]　依据表列数据建立动力学补偿效应方程.

函数 No.	Achar 法			MKN 法		
	E /(kJ·mol^{-1})	ln(A/s^{-1})	r	E/ (kJ·mol $^{-1}$)	ln(A/s^{-1})	r
1	155.3	39.85	0.8217	215.4	49.79	0.9741
2	231.0	58.05	0.9262	250.1	57.94	0.9822
3	269.9	66.21	0.9530	267.1	60.74	0.9855
4	340.4	83.77	0.9737	303.5	69.94	0.9897
5	121.0	28.92	0.7582	191.2	41.33	0.9706
6	552.0	136.43	0.9777	444.6	105.39	0.9879
7	255.2	65.59	0.9683	179.4	42.29	0.9908
8	192.8	50.15	0.9578	117.0	26.85	0.9903
9	161.5	42.34	0.9485	85.7	19.05	0.9899
10	130.3	34.42	0.9336	54.5	11.12	0.9889
11	114.7	30.37	0.9222	38.9	7.04	0.9878
12	149.4	38.57	0.9279	134.6	30.16	0.9863
13	184.7	46.94	0.9536	147.8	33.14	0.9891
14	43.6	12.93	0.4648	103.7	22.90	0.9722
15	−12.2	−0.87	0.1692	47.9	9.07	0.9670
16	−30.8	−5.65	0.4180	29.3	4.25	0.9609
17	−40.1	−8.12	0.5256	20.0	1.70	0.9532
18	466.8	118.25	0.9613	315.3	76.58	0.9726
19	361.0	91.23	0.9668	97.8	22.95	0.9091
20	6.4	3.78	0.0853	66.5	13.74	0.9699
21	442.6	111.40	0.9800	366.8	88.06	0.9912
22	629.9	156.92	0.9840	554.1	133.56	0.9913
23	817.3	202.32	0.9860	741.5	178.94	0.9914
24	678.3	171.61	0.9520	415.2	103.26	0.9177
25	202.3	51.04	0.9602	155.0	34.69	0.9900
26	−167.9	−39.04	0.7236	67.1	13.97	0.9328
27	−379.5	−91.29	0.8391	46.6	8.82	0.8911
28	−591.0	−143.66	0.8706	33.5	5.42	0.8471
29	106.8	28.18	0.9127	69.9	14.37	0.9876
30	121.5	31.32	0.9116	63.3	12.84	0.9845

[7-2]　什么是动力学补偿效应？

[7-3]　哪几种情况存在动力学补偿效应？

[7-4]　根据表列机理函数

函数 No.	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
1	α^2	$1/(2\alpha)$
2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
3	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[\ln(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
4	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3/2[(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
5	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$3/2[(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$

续表

函数 No.	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
6	$[1/(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$3/2[(1-\alpha)^{4/3}[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$
7	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
8～11	$[-\ln(1-\alpha)]^n(n=2/3,\ 1/2,\ 1/3,\ 1/4)$	$1/n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$
12～13	$1-(1-\alpha)^n(n=1/2,\ 1/3)$	$1/n(1-\alpha)^{-(n-1)}$
14～17	$\alpha^n(n=1,\ 1/2,\ 1/3,\ 1/4)$	$1/n\ \alpha^{-(n-1)}$
18	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
19	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$

和 $Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6(C_{10}H_8N_2)_2$ 热分解反应：

$$Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6(C_{10}H_8N_2)_2 \xrightarrow{\text{I}} Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6$$

$$Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6(C_{10}H_8N_2)_2 \xrightarrow{\text{II}} Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_4O_2$$

$$Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6(C_{10}H_8N_2)_2 \xrightarrow{\text{III}} [Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_4]^{2+}$$

$$Eu_2(CH_3C_6H_4COO)_6(C_{10}H_8N_2)_2 \xrightarrow{\text{IV}} Eu_2O_3$$

的Ⅰ、Ⅲ步 TG/DTG 数据：

步Ⅰ				步Ⅲ			
No.	α	T/K	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$	No.	α	T/K	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$
1	0.0130	443.14	0.099	1	0.0487	770.65	1.124
2	0.0153	448.14	0.124	2	0.1074	783.12	1.685
3	0.0194	453.14	0.187	3	0.1877	795.64	2.231
4	0.0262	458.14	0.287	4	0.2792	808.15	2.512
5	0.0374	463.14	0.449	5	0.3157	813.12	2.549
6	0.0554	468.14	0.699	6	0.3521	818.14	2.512
7	0.0839	473.14	1.061	7	0.406	825.62	2.524
8	0.1279	478.14	1.624	8	0.4423	830.65	2.543
9	0.1950	483.14	2.436	9	0.4792	835.62	2.580
10	0.2940	488.14	3.587	10	0.5163	840.65	2.593
11	0.4339	493.14	5.083	11	0.5344	843.13	2.587
12	0.6184	498.14	6.744	12	0.5889	850.64	2.556
13	0.7221	500.64	7.456	13	0.6413	858.14	2.487
14	0.8248	503.14	7.798	14	0.7239	870.65	2.331
15	0.9123	505.64	7.509	15	0.7997	883.15	2.125
16	0.9710	508.14	6.474	16	0.8626	895.65	1.756
17	0.9948	510.64	4.975	17	0.9097	908.15	1.374
				18	0.9479	920.65	1.113
				19	0.9771	933.14	0.849
				20	0.9952	945.64	0.531

(1) 用 C-R 法和 Achar 法计算反应Ⅰ和Ⅲ的动力学参数 (E、A 和 r)；

(2) 建立描述反应 I 和Ⅲ的动力学补偿效应方程;

(3) 逻辑选择描述反应 I 和Ⅲ的最概然 $f(\alpha)$;

(4) 确定在很大程度上可信的 E 和 A 值.

[7-5]　根据表列机理函数

函数 No.	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
1	α^2	$1/(2\alpha)$
2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
3	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[\ln(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
4	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
5	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$3/2(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$
6	$[1/(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$3/2(1-\alpha)^{4/3}[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$
7	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
8~11	$[-\ln(1-\alpha)]^n(n=2/3,1/2,1/3,1/4)$	$1/n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$
12~13	$1-(1-\alpha)^n(n=1/2,1/3)$	$1/n(1-\alpha)^{-(n-1)}$
14~17	$\alpha^n(n=1,1/2,1/3,1/4)$	$1/n\alpha^{-(n-1)}$
18	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
19	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$

和 Achar 法和 C-R 法处理 $Eu_2(m\text{-MBA})_6(phe)_2(H_2O)$ 热分解反应

$$Eu_2(m\text{-MBA})_6(phe)_2(H_2O)\xrightarrow{\text{I}}Eu_2(m\text{-MBA})_6(phe)_2\xrightarrow{\text{II}}Eu_2(m\text{-MBA})_6\xrightarrow{\text{III}}Eu_2O_3$$

第Ⅱ步的 TG/DTG 数据 $\left[\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i, T_i, \alpha_i, i=1,2,\cdots,17\right]$ 所得的 E、A 和 r 值:

函数	积分法			微分法			$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)/\mathrm{s}^{-1}$	T/K	α
No.	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	r	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s}^{-1})$	r			
1	179.51	36.01	0.9367	121.08	25.63	0.8245	0.065	476.07	0.0067
2	193.03	38.69	0.9493	147.52	31.36	0.8923	0.093	483.47	0.0169
3	199.04	38.67	0.9548	159.67	32.79	0.9167	0.133	490.88	0.0330
4	211.57	41.77	0.9648	182.23	38.25	0.9487	0.195	498.31	0.0567
5	167.92	30.88	0.9281	104.51	19.33	0.7835	0.280	505.32	0.0912
6	256.69	52.88	0.9881	249.92	54.63	0.9903	0.459	513.14	0.1455
7	111.77	22.12	0.9757	94.59	21.48	0.9673	0.765	520.55	0.2515
8	71.57	12.92	0.9735	54.39	12.32	0.9503	0.986	527.96	0.3785
9	51.47	8.22	0.9710	34.29	7.66	0.9178	1.022	535.38	0.4994
10	31.36	3.35	0.9648	14.18	2.88	0.7498	0.985	541.31	0.5853
11	21.32	0.77	0.9568	4.13	0.40	0.3321	0.902	548.72	0.6816
12	96.79	17.65	0.9538	60.75	12.60	0.8527	0.802	556.13	0.7651
13	101.36	18.40	0.9615	72.03	14.92	0.9093	0.688	563.55	0.8345
14	85.33	15.43	0.9301	26.90	5.11	0.4715	0.571	570.96	0.8905
15	38.25	4.71	0.9130	−20.18	−5.50	0.5059	0.434	578.37	0.9302

续表

函数 No.	积分法 $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	微分法 $E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)/\mathrm{s^{-1}}$	T/K	α
16	22.55	0.88	0.8922	−35.88	−9.22	0.7744	0.262	587.27	0.9548
17	14.70	−1.2	0.8624	−43.73	−11.16	0.8523	0.140	597.65	0.9670
18	153.02	32.39	0.9986	162.28	37.86	0.9961			
19	25.00	2.56	0.8806	128.44	28.97	0.9933			

(1) 构建描述反应Ⅱ的动力学补偿效应方程；

(2) 逻辑选择描述反应Ⅱ的最概然 $f(\alpha)$；

(3) 确定在一定程度上可信的 E 和 A 值.

第 8 章　非线性等转化率的微分法和积分法

8.1　非线性等转化率微分法[198~200]

由不定温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-7}$$

及等 α, 得

$$\frac{\beta_1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)=\frac{\beta_2}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)$$
$$=\cdots=\frac{\beta_n}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right) \tag{8-1}$$

于是有

$$\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,3}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}$$
$$+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,3}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}$$
$$+\cdots$$
$$+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_{m-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{m-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m-1}}\right)}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_{m+1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{m+1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m+1}}\right)}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}$$

$$
\begin{aligned}
&+\cdots \\
&+\frac{\beta_n\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_1\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}+\frac{\beta_n\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)} \\
&+\cdots+\frac{\beta_n\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_{n-1}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{n-1}\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n-1}}\right)} \\
&=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_j\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}=n\left(n-1\right)
\end{aligned}
\tag{8-2}
$$

对方程 (8-2) 取评价函数的最小值, 得

$$
\Omega_{\mathrm{1D}}\left(E_\alpha\right)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\cdot\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_j\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\cdot\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-n\left(n-1\right)\right|
\tag{8-3}
$$

代一系列非等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i, $\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$, $T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$, 入方程 (8-3), 可得满足该方程最小值的 E_α 值.

该 E_α 值视作最概然的活化能值, 用于核实其他方法所得的动力学参数.

我们称这种求 E_α 的方法为非线性等转化率微分法［differential isoconversional non-linear method (NL-DIF method)］.

如果对非等温动力学方程的微分式

$$
f\left(\alpha\right)=\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)\cdot\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{AH_0\left[1+\dfrac{E}{RT}\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)\right]}=\frac{\beta\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{A\left[1+\dfrac{E}{RT}\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)\right]}
\tag{8-4}
$$

作类似处理, 则有

$$
\Omega_{\mathrm{2D1}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)\Big/\left\{\left[1+\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\left(1-\dfrac{T_{0,i}}{T_{\alpha,i}}\right)\right]H_{0,i}\right\}}{\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_j\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)\Big/\left\{\left[1+\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\left(1-\dfrac{T_{0,j}}{T_{\alpha,j}}\right)\right]H_{0,j}\right\}}-n(n-1)\right|
\tag{8-5}
$$

和

$$\Omega_{\mathrm{2D2}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dT}}\right)_i\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)\Big/\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\left(1-\frac{T_{0,i}}{T_{\alpha,i}}\right)\right]}{\beta_j\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)\Big/\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\left(1-\frac{T_{0,j}}{T_{\alpha,j}}\right)\right]}-n(n-1)\right| \tag{8-6}$$

代一系列 DSC 曲线的原始数据：$H_{0,i}$, $T_{0,i}$, $T_{\alpha,i}$, $\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,n)$, 入方程 (8-5), 代一系列 DTG 或 DSC 曲线的原始数据：β_i, $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dT}}\right)_i$, $T_{0,i}$, $T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$, 入方程 (8-6), 可得相应 E_α 值.

对定温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha) \tag{2-2}$$

由

$$f(\alpha)=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{k}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{A}\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{8-7}$$

及等 α, 知

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1\frac{\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right)}{A}=\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2\frac{\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right)}{A}=\cdots=\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_n\frac{\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right)}{A} \tag{8-8}$$

得

$$\Omega_{\mathrm{isoD}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i\cdot\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_j\cdot\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-n(n-1)\right| \tag{8-9}$$

代一系列等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据, $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$, $T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$, 入方程 (8-9), 可得满足该方程最小值的 E_α 值.

8.2　非线性等转化率积分法 [198~200]

由非等温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\approx\frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{A}{\beta}I(E,T) \tag{8-10}$$

及等 α, 得

$$\frac{A}{\beta_1} I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right) = \frac{A}{\beta_2} I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right) = \cdots = \frac{A}{\beta_n} I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right) \tag{8-11}$$

于是有

$$\begin{aligned}
&\frac{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)}{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)} + \frac{\beta_3 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)}{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,3}\right)} + \cdots + \frac{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)}{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)} \\
&+ \frac{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)}{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)} + \frac{\beta_3 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)}{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,3}\right)} + \cdots + \frac{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)}{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)} \\
&+ \cdots \\
&+ \frac{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m}\right)}{\beta_m \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)} + \frac{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m}\right)}{\beta_m \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)} + \cdots + \frac{\beta_{m-1} \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m}\right)}{\beta_m \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m-1}\right)} \\
&+ \frac{\beta_{m+1} \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m}\right)}{\beta_m \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m+1}\right)} + \cdots + \frac{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,m}\right)}{\beta_m \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)} \\
&+ \cdots \\
&+ \frac{\beta_1 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)}{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,1}\right)} + \frac{\beta_2 \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)}{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,2}\right)} + \cdots + \frac{\beta_{n-1} \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n}\right)}{\beta_n \cdot I\left(E_\alpha, T_{\alpha,n-1}\right)}
\end{aligned} \tag{8-12}$$

和

$$\Omega_{1\mathrm{I}}\left(E_\alpha\right) = \min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} \frac{\beta_j \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,i})}{\beta_i \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,j})} - n(n-1)\right| \tag{8-13}$$

此处 $I(E_\alpha, T_\alpha)$ 积分取 Senum-Yang 近似计算：

二级近似时 $$I_{\mathrm{SY-2}}\left(E, T\right) = \left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u+4}{u^2+6u+6}\right)\right]$$

三级近似时 $$I_{\mathrm{SY-3}}\left(E, T\right) = \left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}\right)\right]$$

四级近似时

$$I_{\mathrm{SY-4}}\left(E, T\right) = \left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u^3+18u^2+88u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}\right)\right]$$

其中

$$u = \frac{E}{RT}$$

代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i, $T_{\alpha,i}(i = 1, 2, \cdots, n)$, 入方程 (8-13), 可得满足该方程最小值的 E_α 值.

我们称这种求 E_α 的方法为非线性等转化率积分法［integral isoconversional non-linear method (NL-INT method)］.

类似地, 对第Ⅱ类动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\frac{A}{\beta}I(E,T,T_0) \tag{8-14}$$

我们有

$$\frac{A}{\beta_1}I(E_\alpha,T_{\alpha,1},T_{0,1})=\frac{A}{\beta_2}I(E_\alpha,T_{\alpha,2},T_{0,2})=\cdots=\frac{A}{\beta_n}I(E_\alpha,T_{\alpha,n},T_{0,n}) \tag{8-15}$$

和

$$\varOmega_{2\mathrm{I}}(E_\alpha)=\min\left|\frac{\beta_j(T_i-T_{0,i})\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_i(T_j-T_{0,j})\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-n(n-1)\right| \tag{8-16}$$

代一系列 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i, $T_{0,i}$, $T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$ 入方程 (8-16), 可得满足该方程最小值的 E_α 值.

对等温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tA\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{8-17}$$

我们有

$$t_1A\exp\left(-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)=t_2A\exp\left(-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)=\cdots=t_nA\exp\left(-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right) \tag{8-18}$$

和

$$\varOmega_{\mathrm{isoI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{t_i\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{R_{\alpha,i}}\right)}{t_j\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{R_{\alpha,j}}\right)}-n(n-1)\right| \tag{8-19}$$

代一系列等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：$t_i, T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$ 入方程 (8-19), 可得满足该方程最小值的 E_α 值.

8.3 改进的非线性等转化率积分法[198～200]

设 α 以步长 $\Delta\alpha=(m+1)^{-1}$ 和间距数 m 在 $2\Delta\alpha$ 到 $1-\Delta\alpha$ 区间内变化, 如图 8-1 所示, 则有

$$2\Delta\alpha-\Delta\alpha=\Delta\alpha=\frac{1}{m+1}$$

$$1-\Delta\alpha=1-\frac{1}{m+1}=\frac{m}{m+1}$$

$$\lim_{\substack{\Delta\alpha\to 0\\ \Delta T\to 0}}\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\approx 1$$

知

$$T_{\alpha-\Delta\alpha}=T_\alpha-\Delta T=T_\alpha-\frac{\Delta\alpha}{\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}\approx T_\alpha-\Delta\alpha=T_\alpha-\frac{1}{m+1} \tag{8-20}$$

图 8-1 α 在 $2\Delta\alpha$ 到 $1-\Delta\alpha$ 区间的变化

由

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{8-21}$$

知

$$\begin{aligned}G(\alpha)\equiv&\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha}A\exp\left[-\frac{E_\alpha}{RT_i(t)}\right]\mathrm{d}t\xlongequal{T=T_0+\beta t}\frac{A}{\beta_i}\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\mathrm{d}T\\ &=\frac{A}{\beta_i}\left[\int_0^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\mathrm{d}T-\int_0^{T_{\alpha-\Delta\alpha}}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\mathrm{d}T\right]\\ &=\frac{A}{\beta_i}\left[\int_0^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\mathrm{d}T-\int_0^{T_\alpha-\frac{1}{m+1}}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\mathrm{d}T\right]\\ &=\frac{A}{\beta_i}\frac{E}{R}\left[P(u_{\alpha,i})-P(u_{\alpha-\Delta\alpha,i})\right]=\frac{A}{\beta_i}J\left[E_\alpha,T_i(t_\alpha)\right]\end{aligned} \tag{8-22}$$

式中 $P(u)$ 取 Senum-Yang 近似计算:

二级近似时

$$P_2\left(u_{\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}+4}{u_{\alpha,i}^2+6u_{\alpha,i}+6}$$

$$P_2\left(u_{\alpha-\Delta\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+4}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+6u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+6}$$

三级近似时

$$P_3\left(u_{\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}^2+10u_{\alpha,i}+18}{u_{\alpha,i}^3+12u_{\alpha,i}^2+36u_{\alpha,i}+24}$$

$$P_3\left(u_{\alpha-\Delta\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+10u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+18}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^3+12u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+36u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+24}$$

四级近似时

$$P_4\left(u_{\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}^3+18u_{\alpha,i}^2+88u_{\alpha,i}+96}{u_{\alpha,i}^4+20u_{\alpha,i}^3+120u_{\alpha,i}^2+240u_{\alpha,i}+120}$$

$$P_4\left(u_{\alpha-\Delta\alpha,i}\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\beta,i}^3+18u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+88u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+96}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^4+20u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^3+120u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+240u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+120}$$

由等 α, 得

$$G\left(\alpha\right)=\frac{A}{\beta_1}J\left[E_\alpha,T_1\left(t_\alpha\right)\right]=\frac{A}{\beta_2}J\left[E_\alpha,T_2\left(t_\alpha\right)\right]=\cdots=\frac{A}{\beta_n}J\left[E_\alpha,T_n\left(t_\alpha\right)\right] \tag{8-23}$$

于是有

$$\varOmega_{\mathrm{M1}}\left(E_\alpha\right)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_jJ\left[E_\alpha,T_i\left(t_\alpha\right)\right]}{\beta_iJ\left[E_\alpha,T_j\left(t_\alpha\right)\right]}-n\left(n-1\right)\right| \tag{8-24}$$

假设 $G\left(\alpha\right)$ 与 β 无关, 则有

$$\varOmega_{\mathrm{M2}}\left(E_\alpha\right)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{J\left[E_\alpha,T_i\left(t_\alpha\right)\right]}{J\left[E_\alpha,T_j\left(t_\alpha\right)\right]}-n\left(n-1\right)\right| \tag{8-25}$$

$$\varOmega_{\mathrm{M3}}\left(E_\alpha\right)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{J\left[E_\alpha,T_i\left(t_\alpha\right)\right]}{J\left[E_\alpha,T_j\left(t_\alpha\right)\right]}\right| \tag{8-26}$$

于是, 代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i, $T_i\left(t_\alpha\right)$ 或 $T_i\left(t_\alpha\right)$ $(i=1,2,\cdots,n)$, 入式 (8-24) 或式 (8-25) 和式 (8-26), 可得满足相应方程最小值的 E_α 值.

我们称这种求 E_α 的方法为改进的非线性等转化率积分法 [modified integral isoconversional non-linear method (MNL-INT method)].

8.4 Kissinger-迭代法和 Ozawa-迭代法

由积分式

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$=\frac{AE}{\beta R}\int_{\infty}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u=\frac{AE}{\beta R}P(u) \tag{8-27}$$

$$u=\frac{E}{RT} \tag{8-28}$$

$$P\left(u\right)=P_{\mathrm{FK}}(u)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2} \tag{8-29}$$

知

$$G(\alpha)=\frac{AE}{\beta R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}=\frac{AR}{E}\frac{T^2}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{8-30}$$

得 Kissinger 方程

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)=\ln\left[\frac{AR}{EG\left(\alpha\right)}\right]-\frac{E}{RT} \tag{8-31}$$

若

$$P\left(u\right)=P_{\mathrm{D}}(u)=0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516\,u} \tag{8-32}$$

与式 (8-27) 和式 (8-28) 联立, 则有

$$G(\alpha)=\frac{AE}{\beta R}0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516\,u} \tag{8-33}$$

和

$$\ln\beta=\ln\left[\frac{0.004\ 84AE}{RG\left(\alpha\right)}\right]-\frac{1.0516E}{RT} \tag{8-34}$$

式 (8-34) 称 Ozawa 方程.

若 $P\left(u\right)$ 取 Senum-Yang 近似

$$P(u)=P_{\mathrm{SY}}\left(u\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q_4\left(u\right) \tag{8-35}$$

其中

$$Q_4(u)=\frac{u^4+18u^3+88u^2+96u}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120} \tag{8-36}$$

则由方程 (8-35) 除以方程 (8-29), 得

$$\frac{P_{\mathrm{SY}}(u)}{P_{\mathrm{FK}}(u)}=Q_4\left(u\right) \tag{8-37}$$

方程 (8-35) 除以方程 (8-32), 得

$$\frac{P_{\mathrm{SY}}(u)}{P_{\mathrm{D}}(u)}=H\left(u\right)=\frac{\mathrm{e}^{-u}Q_4(u)/u^2}{0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516u}} \tag{8-38}$$

于是有

$$\begin{aligned}G(\alpha)&=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{SY}}(u)=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{FK}}(u)Q_4(u)\\&=\frac{AE}{\beta R}\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}Q_4\left(u\right)=\frac{AR}{E}\frac{T^2}{\beta}Q_4\left(u\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\end{aligned} \tag{8-39}$$

和

$$G(\alpha)=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{SY}}(u)=\frac{AE}{\beta R}P_{\mathrm{D}}(u)H(u)=\frac{AE}{\beta R}0.004\ 84\mathrm{e}^{-1.0516\,u}H\left(u\right) \tag{8-40}$$

进而由式 (8-39) 两边取对数, 得 Kissinger- 迭代方程

$$\ln\left[\frac{\beta}{Q_4\left(u\right)T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{EG\left(\alpha\right)}\right]-\frac{E}{RT} \tag{8-41}$$

由式 (8-40) 两边取对数, 得 Ozawa-迭代方程

$$\ln\left[\frac{\beta}{H\left(u\right)}\right]=\ln\frac{0.004\ 84AE}{RG\left(\alpha\right)}-\frac{1.0516E}{RT} \tag{8-42}$$

式 (8-31)、式 (8-34)、式 (8-41) 和式 (8-42) 同属等转化率积分法, 差别在于：前二者受 u 范围限制, 用线性最小二乘法从斜率求 E, 而后二者考虑了 $H\left(u\right)$ 和 $Q_4\left(u\right)$ 随 u 的缓慢变化, 不受 u 范围限制, 用迭代法求 E. 求 E 时, 先设 $H\left(u\right)=1$ 或 $Q_4\left(u\right)=1$, 由 $\ln\beta$-$\frac{1}{T}$ 和 $\ln\frac{\beta}{T^2}$-$\frac{1}{T}$ 的直线关系, 用最小二乘法从斜率得初值 E. 然后将初值 E 代入 $H\left(u\right)$ 和 $Q_4\left(u\right)$, 由以 $\ln\left[\beta/H\left(u\right)\right]$-$1/T$ 和 $\ln\left[\beta/Q_4\left(u\right)T^2\right]$-$1/T$ 的直线关系, 用线性最小二乘法从斜率得新的 E 值. 把 E 的这个修正值作为初值, 再次迭代, 可得另一个修正值, 这样经过几次迭代后, 就会得到满足 E_i-E_{i-1} 小于 $0.1\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 的较合理的 E 值.

习　　题

[8-1]　根据非等温 TG 曲线得到的同一 α 处的原始数据 $[\beta_i,\ T_{\alpha,i}(\ i=1,2,\cdots,27)]$：

No.	α	T/K				$E/(\mathrm{kJ\cdot min^{-1}})$	min
		1.5K·min^{-1}	2.5K·min^{-1}	5K·min^{-1}	10K·min^{-1}		
1	0.025	417	418	430	435	128.38	0.4994
2	0.05	421	423	434	439	136.50	0.3342
3	0.075	425	426	436	444	133.73	0.3524
4	0.100	427	429	440	447	129.63	0.2526
5	0.125	429	431	442	449	130.85	0.2526
6	0.15	430	433	444	452	123.17	0.1499
7	0.175	432	436	445	455	124.24	0.0773
8	0.200	434	437	447	456	127.37	0.1330
9	0.225	437	438	448	458	128.95	0.3893
10	0.250	438	439	449	459	129.54	0.3893
11	0.275	439	441	450	461	128.57	0.3021
12	0.300	440	443	451	463	126.84	0.2649
13	0.375	442	446	455	466	124.64	0.1075
14	0.400	444	447	457	467	127.84	0.1511
15	0.450	445	449	460	468	128.43	0.0896
16	0.500	446	450	461	468.5	131.41	0.0980
17	0.550	447	452	463	469	134.83	0.1235
18	0.600	448	453	464	471	130.90	0.0805
19	0.650	449	455	465	472	134.24	0.0489
20	0.700	450	456	466	473	134.84	0.0489
21	0.775	451	457	467	474	135.44	0.0489
22	0.850	452	459	469	476	131.17	0.0649
23	0.900	453	460	470	477	131.75	0.0649
24	0.925	456	461	471	477	148.83	0.0893
25	0.950	459	462	473	478	157.48	0.2526
26	0.975	463	465	476	481	165.24	0.3337
27	1.000	471	472	481	487	194.06	0.3400

(1) 构筑 E_α-α 关系曲线.

(2) 计算 E、A、r、d, 逻辑选择最概然机理函数, 确定相应的动力学参数 E、A.

[8-2] 根据 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 在 β=2.5K·min^{-1}, 5K·min^{-1}, 10K·min^{-1}, 15K·min^{-1}, 20K·min^{-1} 时的 TG-DTG 数据: 不同等转化率 (α_i) 对应的温度 (T_i) 和 $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i$ $(i=1,2,\cdots,29)$(表 8-1～ 表 8-5).

表 8-1　β=2.5K·min^{-1} 时的 TG-DTG 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	547.21	0.125	9.09
2	550.27	0.150	9.71
3	552.89	0.175	10.38
4	555.17	0.200	11.52

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
5	557.23	0.225	12.71
6	559.01	0.250	13.96
7	560.84	0.275	15.19
8	562.41	0.300	16.46
9	563.87	0.325	17.73
10	565.24	0.350	18.95
11	566.45	0.375	20.15
12	567.72	0.400	21.38
13	568.85	0.425	22.52
14	569.94	0.450	23.66
15	570.95	0.475	24.89
16	571.93	0.500	26.04
17	572.88	0.525	27.19
18	573.78	0.550	28.23
19	574.65	0.575	29.26
20	575.47	0.600	30.53
21	576.30	0.625	31.60
22	577.08	0.650	32.39
23	577.80	0.675	33.38
24	578.57	0.700	34.35
25	579.29	0.725	35.09
26	579.99	0.750	35.94
27	580.68	0.775	36.80
28	581.34	0.800	37.20
29	582.00	0.825	37.60

注：$T_0=481.49\mathrm{K}$; $\beta=0.041\ 67\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

表 8-2　β=5K · min^{-1} 时的 TG-DTG 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i\times10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	555.11	0.125	8.36
2	558.44	0.150	8.87
3	561.24	0.175	9.46
4	563.80	0.200	10.59
5	566.07	0.225	11.79
6	568.05	0.250	12.99
7	569.87	0.275	14.24
8	571.57	0.300	15.45
9	573.14	0.325	16.59
10	574.58	0.350	17.76
11	575.94	0.375	18.96

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
12	577.23	0.400	20.12
13	578.43	0.425	21.26
14	579.58	0.450	22.37
15	580.66	0.475	23.42
16	581.70	0.500	24.46
17	582.71	0.525	25.50
18	583.67	0.550	26.53
19	584.60	0.575	27.57
20	585.48	0.600	28.55
21	586.34	0.625	29.47
22	587.17	0.650	30.31
23	587.99	0.675	31.10
24	588.78	0.700	31.85
25	589.56	0.725	32.55
26	590.31	0.750	33.14
27	591.06	0.775	33.52
28	591.79	0.800	33.73
29	592.53	0.825	33.86

注：T_0=496.70 K; β=0.083 33 K·s^{-1}.

表 8-3　β=10K · min^{-1} 时的 TG-DTG 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	564.07	0.125	6.06
2	569.36	0.150	6.74
3	572.92	0.175	7.39
4	575.99	0.200	8.66
5	578.64	0.225	9.91
6	581.02	0.250	11.05
7	583.17	0.275	12.17
8	585.14	0.300	13.27
9	586.94	0.325	14.35
10	588.62	0.350	15.54
11	590.18	0.375	16.64
12	591.66	0.400	17.55
13	592.95	0.425	18.55
14	594.33	0.450	19.59
15	595.59	0.475	20.49
16	596.78	0.500	21.41
17	597.90	0.525	22.50
18	598.99	0.550	23.49

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
19	600.04	0.575	24.37
20	601.04	0.600	25.19
21	602.01	0.625	25.95
22	602.96	0.650	26.57
23	603.88	0.675	27.01
24	604.80	0.700	27.27
25	605.70	0.725	27.09
26	606.61	0.750	26.30
27	607.53	0.775	25.19
28	608.55	0.800	24.58
29	609.69	0.825	23.66

注：T_0 = 472.69 K; β = 0.166 67 K·s^{-1}.

表 8-4　β=15K·min^{-1}时的 TG-DTG 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
1	568.54	0.125	6.75
2	572.67	0.150	7.18
3	576.08	0.175	7.71
4	579.33	0.200	8.69
5	582.04	0.225	9.77
6	584.44	0.250	10.92
7	586.61	0.275	12.10
8	588.59	0.300	13.20
9	590.39	0.325	14.30
10	592.07	0.350	15.40
11	593.66	0.375	16.38
12	595.11	0.400	17.31
13	596.51	0.425	18.22
14	597.86	0.450	19.09
15	599.14	0.475	19.97
16	600.38	0.500	20.92
17	601.54	0.525	21.93
18	602.66	0.550	22.99
19	603.72	0.575	24.05
20	604.74	0.600	25.10
21	605.71	0.625	26.16
22	606.65	0.650	27.17
23	607.55	0.675	28.17
24	608.42	0.700	29.14
25	609.27	0.725	30.04

续表

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times^{-3}$ /K^{-1}
26	610.08	0.750	30.88
27	610.88	0.775	31.64
28	611.66	0.800	32.02
29	612.42	0.825	32.34

注：T_0= 495.77 K; β = 0.2500 K·s^{-1}.

表 8-5　β=20 K·min^{-1}时的 TG-DTG 数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^{-3}$/$\mathrm{K}^{-1}$
1	571.60	0.125	5.63
2	576.70	0.150	6.08
3	580.83	0.175	6.57
4	584.43	0.200	7.51
5	587.57	0.225	8.51
6	590.31	0.250	9.52
7	592.80	0.275	10.56
8	595.09	0.300	11.61
9	597.15	0.325	12.67
10	599.04	0.350	13.78
11	600.79	0.375	14.87
12	602.40	0.400	15.93
13	603.91	0.425	17.00
14	605.35	0.450	18.02
15	606.69	0.475	18.98
16	607.97	0.500	19.92
17	609.19	0.525	20.85
18	610.37	0.550	21.72
19	611.50	0.575	22.55
20	612.58	0.600	23.36
21	613.63	0.625	24.16
22	614.65	0.650	24.90
23	615.64	0.675	25.58
24	616.60	0.700	26.27
25	617.54	0.725	26.95
26	618.46	0.750	27.53
27	619.35	0.775	28.01
28	620.23	0.800	28.30
29	621.10	0.825	28.52

注：T_0=456.89K; β=0.333 33 K·s^{-1}.

(1) 试用 NL-DIF 法、NL-INT 法、NL-INT$_0$ 法和 FWO 法计算 LLM-105 热分解反应的表观活化能 E_α.

(2) 构筑 E_α-α 关系曲线.

(3) 确定 E_α 值在 ±10% 范围内变化的 α 范围.

(4) 根据该 α 范围内的原始数据：β_i, T_0, α_i, T_i, $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i$ $(i=1,2,\cdots,L)$, 借助处理单一曲线的微、积分法求 E、A、r、Q 和 d.

(5) 逻辑选择最概然机理函数 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 及相应的动力学参数 E 和 A.

[8-3]　依据下列数据用 Ozawa 法求 $Tb_2(BA)_6(PHEN)_2$ 热分解反应第一步的平均活化能 $\overline{E_\alpha}$.

No.	α	$T_{3℃\cdot\mathrm{min}^{-1}}$/K	$T_{5℃\cdot\mathrm{min}^{-1}}$/K	$T_{7℃\cdot\mathrm{min}^{-1}}$/K	$T_{10℃\cdot\mathrm{min}^{-1}}$/K
1	0.10	549.86	556.91	562.54	569.57
2	0.15	555.49	563.95	569.57	575.20
3	0.20	559.71	568.16	573.79	579.42
4	0.25	562.52	570.98	576.60	583.63
5	0.30	565.33	576.10	580.82	587.85
6	0.35	568.14	578.01	585.04	592.07
7	0.40	570.96	582.23	587.85	597.70
8	0.45	573.77	585.04	592.07	604.73
9	0.50	576.58	589.26	597.70	611.76
10	0.55	577.99	594.89	603.32	618.79
11	0.60	582.21	599.10	608.95	627.23
12	0.65	585.02	604.73	615.98	635.67
13	0.70	589.24	607.54	623.01	644.11
14	0.75	592.05	617.39	630.04	653.95
15	0.80	597.67	624.42	639.89	663.80
16	0.85	603.30	631.45	649.73	675.05
17	0.90	610.33	641.29	662.39	689.11
18	0.95	621.58	653.95	683.49	707.39

[8-4]　对活化能 E 随转化率 α 呈现线性变化超过 20% 的反应体系, 用双外推法逻辑选择确定的最概然机理函数是描述该反应的真实机理函数吗？为什么？

[8-5]　根据 NTO 水合肼 (HNTO) 在 β=2.5℃·min^{-1}, 5℃·min^{-1}, 7.5℃·min^{-1}, 10℃·min^{-1} 时的 DSC 数据 [不同等转化率 (α_i) 对应的温度 $(T_i)(i=1,2,\cdots,100)$]：

数据点	α	T/K $\beta=2.5$ K · min^{-1}	$\beta=5$ K · min^{-1}	$\beta=7.5$ K· min^{-1}	$\beta=10$ K · min^{-1}	数据点	α	T/K $\beta=2.5$ K· min^{-1}	$\beta=5$ K· min^{-1}	$\beta=7.5$ K· min^{-1}	$\beta=10$ K· min^{-1}
1	0.01	457.44	458.55	463.12	465.25	6	0.06	460.89	463.93	468.26	470.80
2	0.02	458.52	460.38	464.76	467.03	7	0.07	461.31	464.52	468.87	471.45
3	0.03	459.29	461.58	465.90	468.27	8	0.08	461.69	465.05	469.43	472.03
4	0.04	459.90	462.50	466.81	469.25	9	0.09	462.05	465.54	469.94	472.58
5	0.05	460.43	463.27	467.58	470.08	10	0.10	462.38	465.99	470.41	473.08

续表

数据点	α	T/K $\beta=2.5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=7.5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=10$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	数据点	α	T/K $\beta=2.5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=7.5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=10$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
11	0.11	462.69	466.41	470.85	473.55	50	0.50	469.19	474.60	479.12	482.26
12	0.12	462.99	466.81	471.27	473.99	51	0.51	469.29	474.71	479.23	482.38
13	0.13	463.27	467.18	471.66	474.41	52	0.52	469.38	474.82	479.34	482.49
14	0.14	463.54	467.53	472.03	474.80	53	0.53	469.47	474.93	479.45	482.60
15	0.15	463.80	467.87	472.39	475.18	54	0.54	469.57	475.03	479.56	482.71
16	0.16	464.04	468.19	472.72	475.54	55	0.55	469.66	475.14	479.67	482.81
17	0.17	464.28	468.50	473.04	475.88	56	0.56	469.74	475.23	479.77	482.91
18	0.18	464.51	468.80	473.35	476.20	57	0.57	469.83	475.33	479.87	483.01
19	0.19	464.72	469.08	473.64	476.51	58	0.58	469.92	475.43	479.97	483.11
20	0.20	464.94	469.35	473.92	476.81	59	0.59	470.00	475.52	480.07	483.20
21	0.21	465.14	469.62	474.19	477.10	60	0.60	470.08	475.62	480.17	483.29
22	0.22	465.34	469.87	474.45	477.37	61	0.61	470.16	475.70	480.26	483.38
23	0.23	465.53	470.11	474.70	477.63	62	0.62	470.24	475.79	480.35	483.47
24	0.24	465.72	470.35	474.94	477.89	63	0.63	470.32	475.88	480.44	483.56
25	0.25	465.90	470.57	475.17	478.13	64	0.64	470.39	475.96	480.53	483.64
26	0.26	466.07	470.79	475.39	478.37	65	0.65	470.47	476.05	480.62	483.72
27	0.27	466.24	471.00	475.61	478.60	66	0.66	470.54	476.13	480.71	483.81
28	0.28	466.41	471.21	475.81	478.82	67	0.67	470.62	476.21	480.79	483.89
29	0.29	466.57	471.41	476.01	479.04	68	0.68	470.69	476.29	480.88	483.97
30	0.30	466.73	471.60	476.21	479.24	69	0.69	470.76	476.37	480.96	484.06
31	0.31	466.88	471.79	476.40	479.44	70	0.70	470.83	476.45	481.05	484.14
32	0.32	467.03	471.98	476.58	479.63	71	0.71	470.91	476.53	481.14	484.22
33	0.33	467.17	472.16	476.75	479.82	72	0.72	470.98	476.61	481.23	484.31
34	0.34	467.32	472.33	476.92	480.00	73	0.73	471.05	476.69	481.32	484.40
35	0.35	467.45	472.50	477.09	480.17	74	0.74	471.12	476.78	481.41	484.49
36	0.36	467.59	472.67	477.25	480.34	75	0.75	471.19	476.86	481.50	484.58
37	0.37	467.72	472.83	477.41	480.50	76	0.76	471.26	476.94	481.60	484.68
38	0.38	467.85	472.99	477.56	480.66	77	0.77	471.33	477.03	481.70	484.78
39	0.39	467.97	473.14	477.71	480.81	78	0.78	471.40	477.12	481.80	484.88
40	0.40	468.10	473.29	477.85	480.96	79	0.79	471.48	477.21	481.91	484.99
41	0.41	468.22	473.44	477.99	481.11	80	0.80	471.55	477.31	482.02	485.11
42	0.42	468.33	473.58	478.12	481.25	81	0.81	471.63	477.41	482.14	485.22
43	0.43	468.45	473.72	478.26	481.39	82	0.82	471.71	477.51	482.27	485.35
44	0.44	468.56	473.86	478.39	481.52	83	0.83	471.79	477.62	482.40	485.48
45	0.45	468.67	473.99	478.52	481.65	84	0.84	471.88	477.74	482.54	485.62
46	0.46	468.78	474.12	478.64	481.78	85	0.85	471.97	477.86	482.69	485.76
47	0.47	468.89	474.24	478.76	481.91	86	0.86	472.06	478.00	482.85	485.92
48	0.48	468.99	474.36	478.88	482.03	87	0.87	472.16	478.13	483.01	486.09
49	0.49	469.09	474.48	479.00	482.15	88	0.88	472.27	478.28	483.20	486.26

续表

数据点	α	T/K $\beta=2.5$ K·min^{-1}	$\beta=5$ K·min^{-1}	$\beta=7.5$ K·min^{-1}	$\beta=10$ K·min^{-1}	数据点	α	T/K $\beta=2.5$ K·min^{-1}	$\beta=5$ K·min^{-1}	$\beta=7.5$ K·min^{-1}	$\beta=10$ K·min^{-1}
89	0.89	472.38	478.45	483.40	486.46	96	0.96	473.66	480.16	485.65	488.67
90	0.90	472.51	478.62	483.61	486.67	97	0.97	474.02	480.56	486.20	489.24
91	0.91	472.64	478.81	483.85	486.90	98	0.98	474.48	481.03	486.79	489.90
92	0.92	472.80	479.02	484.12	487.16	99	0.99	475.05	481.56	487.38	490.59
93	0.93	472.97	479.25	484.41	487.45	100	1.00	475.65	482.10	487.97	491.28
94	0.94	473.16	479.51	484.76	487.78	T_e=464.05K		T_e=472.25K	T_e=476.85K	T_e=481.65K	
95	0.95	473.39	479.81	485.17	488.18	T_p=471.25K		T_p=476.45K	T_p=480.85K	T_p=483.85K	

(1) 用 FWO 法算得的表观活化能 E_α, 构筑 E_α-α 关系曲线.

(2) 确定 E_α 值在 ±10% 范围内变化的 α 范围.

(3) 根据所选 α 范围内的原始数据：β_i, T_0, α_i, T_i, $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i$ $(i=1,2,\cdots,L)$, 借助单一曲线的微、积分法逻辑选择求 E、A、r、Q 和 d.

(4) 逻辑选择确定最概然机理函数 $f(\alpha)$ 及相应的动力学参数 E 和 A.

[8-6]　根据高灵敏布鲁顿玻璃薄膜压力计测得不同温度下 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲烷 (TNMA)、二 (2, 2, 2-三硝基乙基-N-硝基) 乙二胺 (BTNEDA) 和 4,4, 4-三硝基丁酸-2, 2, 2-三硝基乙酯 (TNETB) 热分解反应的诱导期 (t_{in})、半分解期 ($t_{1/2}$)、初速 (W_0)、极大速度 (W_{M})、分解深度 (α) 对应的时间 (t_α) 和极大速度到达时间 (t_{M}) 的数据：

用非线性等转化率的微、积分法计算热分解反应各特征值对应的表观活化能 E_α.

[8-7]　$[\mathrm{Sm}(o\text{-MBA})_3\mathrm{phen}]_2$ 在线性加热条件下发生分解反应

$$[\mathrm{Sm}(o\text{-MBA})_3\mathrm{phen}]_2 \xrightarrow{\mathrm{I}} [\mathrm{Sm}(o\text{-MBA})(\mathrm{C_6H_4COO})_2]_2$$

已知不同升温速率 (β) 时不同等转化率 (α) 对应的温度 (T) 数据：

(1) 请用 Ozawa-迭代法计算反应 I 的表观活化能 E_α;

(2) 构筑 E_α-α 关系曲线;

(3) 分析反应 I 过程中的 E_α-α 关系.

[8-8]　根据苯并氧化呋咱 (BTF) 在 2.5℃·min^{-1}、5℃·min^{-1}、10℃·min^{-1} 和 20℃·min^{-1} 时的 DSC 数据 $[\beta_i, T_{0i}, T_{\mathrm{p}i}(i=1,2,3,4)]$：

和不同 β 下, 不同转化率 (α) 对应的温度 (T) 数据 $[\beta_i, \alpha_i\ T_i(i=1,2,\cdots,39)]$：

(1) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 BTF 热分解反应的动力学参数 E_α 和 A;

(2) 求 $\beta\to0$ 时的 T_{p0} 值, 结合 E_o, 估算 BTF 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b;

(3) 用 NL-INT 法、NL-INT$_0$ 法和 FWO 法计算 BTF 热分解反应的表观活化能 E_α;

No.	T/°C																E/(kJ·mol^{-1})
	55	65	70	75	85	100	115	130	135	140	145	150	160	170	180	200	
1 TNMA																	
$t_{1/2}$ /min								189	174	89	65	28					
W_0/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.302	0.37		1.40	2.60					
W_M/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								1.095	2.89		6.30	16.12					
$t_{0.066\%}$ /min	67500	35000	26800	22900													
2 BTNEDA																	
$t_{1/2}$ /min								9540		1607		449.5	110.3	26.0			
W_0/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.001				0.032	0.090	0.30			
W_{M1}(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.02107		0.1665		0.6924	2.198	11.78			
W_{M2}/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.2402		0.6950		2.500	10.87	44.5			
t_M/min								10300		1910		497	120	26.9			
$t_{0.01\%}$ /min			65760		7428	1212	567	28.2									
3 TNETB																	
$t_{1/2}$/min												800	220	70	31.5	6.8	
W_0/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.021		0.091		0.215	0.73	2.81			
W_M/(mL·g^{-1} ·min $^{-1}$)								0.058		0.144		0.428	1.26	4.06	10.80		
t_M/min								1600		700		140	50	15	10		
$t_{0.005\%}$ /min	61000	38000	27000	5720	1720												121.82

α	T/℃				
	$\beta=3$ ℃· min $^{-1}$	$\beta=5$ ° C· min^{-1}	$\beta=7$ ℃·min^{-1}	$\beta=10$ ℃·min^{-1}	$\beta=12$ ℃·min^{-1}
0.10	290.25	300.35	306.43	310.54	314.14
0.15	297.08	306.89	312.96	317.66	320.37
0.20	302.13	311.64	317.40	322.71	325.71
0.25	306.00	315.50	321.56	328.05	330.75
0.30	308.97	319.07	326.31	334.58	336.69
0.35	311.34	322.93	331.35	342.00	343.51
0.40	314.02	326.79	336.69	350.61	350.33
0.45	316.39	328.28	342.62	359.52	357.75
0.50	319.07	335.71	349.44	368.72	365.46
0.55	321.74	340.16	356.56	378.51	374.07
0.60	325.01	345.21	364.57	388.31	382.67
0.65	328.28	351.45	373.47	398.99	392.75
0.70	332.44	359.77	383.26	410.27	402.84
0.75	338.38	372.55	394.54	423.33	415.00
0.80	346.70	387.99	407.59	436.39	428.65
0.85	357.09	405.23	423.02	449.75	442.89
0.90	371.06	428.40	442.60	464.29	458.91

$\beta/(\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	2.5	5	10	20
T_0/K	465.75	476.45	486.96	490.29
T_p/K	527.06	541.84	563.06	570.51

No.	α	T_i/K			
		$\beta=2.5\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$	$\beta=5\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$	$\beta=10\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$	$\beta=20\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$
1	0.025	509.35	494.82	517.86	505.51
2	0.050	511.95	499.25	527.26	512.51
3	0.075	513.75	503.95	532.86	517.81
4	0.100	515.25	507.65	536.76	522.71
5	0.125	516.35	510.55	539.66	527.01
6	0.150	517.45	513.15	542.06	530.91
7	0.175	518.45	515.35	544.06	534.31
8	0.200	519.35	517.45	545.86	537.51

(4) 构筑 E_α-α 关系曲线;

(5) 确定 E_α 值在 $\pm10\%$ 范围内变化的 α 范围;

续表

No.	α	T_i/K			
		$\beta = 2.5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
9	0.225	520.25	519.25	547.46	540.31
10	0.250	521.15	520.95	548.86	542.91
11	0.275	521.95	522.65	550.16	545.31
12	0.300	522.75	524.25	551.36	547.51
13	0.325	523.45	525.75	552.56	549.51
14	0.350	524.25	527.15	553.56	551.31
15	0.375	524.95	528.55	554.66	553.01
16	0.400	525.75	529.95	555.56	554.61
17	0.425	526.55	531.25	556.56	556.11
18	0.450	527.25	532.55	557.46	557.51
19	0.475	528.05	533.85	558.36	558.91
20	0.500	528.85	535.05	559.16	560.21
21	0.525	529.55	536.25	560.06	561.41
22	0.550	530.35	537.45	560.86	562.61
23	0.575	531.15	538.55	561.66	563.81
24	0.600	532.15	539.75	562.46	564.91
25	0.625	532.95	540.85	563.26	566.01
26	0.650	533.95	542.05	564.06	567.01
27	0.675	534.85	543.15	564.86	568.01
28	0.700	536.05	544.35	565.76	569.11
29	0.725	537.15	545.45	566.66	570.11
30	0.750	538.45	546.65	567.56	571.11
31	0.775	539.95	547.95	568.56	572.11
32	0.800	541.65	549.35	569.56	573.21
33	0.825	543.65	550.75	570.76	574.21
34	0.850	545.95	552.45	572.16	575.31
35	0.875	548.65	554.35	573.86	576.41
36	0.900	552.05	556.85	576.06	577.81
37	0.925	556.05	560.25	579.06	579.31
38	0.950	561.15	565.35	583.66	581.21
39	0.975	568.15	574.25	592.46	584.21

(6) 由所选 α 范围内的数据：β_i, T_0, T_i, α_i $(i = 1, 2, \cdots, L)$, 借助普适积分法（Ⅰ)、MacCallumTanner 法(Ⅱ)、Šatava-Šesták 法 (Ⅲ)、Coats-Redfern 法 (Ⅳ)、Gorbatchev

法 (Ⅴ)、Li Chung-Hsiung 法 (Ⅵ)、Zsakó 法 (Ⅶ) 和 Madhusudanan-Krishnan-Ninan 法 (Ⅷ) 的计算结果, 逻辑选择描述 BTF 热分解反应的最概然机理函数 $f(\alpha)$, 确定在很大程度上可信的动力学参数 E_α 和 A;

(7) 提出描述该分解反应的非等温动力学方程;

(8) 根据在很大程度上可信的动力学参数 E_α 和 A 值, 计算 T_{p0} 时该分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[8-9]　根据乙二醇双叠氮乙酸酯 (EGBAA) 在 5℃·min^{-1}、10℃·min^{-1}、15℃·min^{-1}、20℃·min^{-1}、30℃ · min^{-1} 和 40℃·min^{-1} 时的 DSC 数据 $[\beta_i, T_{0i}, T_{pi}\ (i=1,2,\cdots,6)]$:

β/(K·min^{-1})	5	10	15	20	30	40
T_0/K	439.25	443.85	445.55	449.05	456.15	466.05
T_p/K	515.15	525.20	527.85	533.85	540.85	545.26

和不同 β 下, 不同转化率 (α) 对应的温度 (T) 数据 $[\beta_i, \alpha_i, T_i\ (i=1,2,\cdots,39)]$:

No.	α	T_i/K					
		β=5K·min^{-1}	β=10K·min^{-1}	β=15K·min^{-1}	β=20K·min	β=30K·min^{-1}	β=40K·min^{-1}
1	0.025	470.25	483.75	483.65	488.25	494.05	503.76
2	0.050	477.25	490.75	491.05	497.25	500.85	509.96
3	0.075	481.95	495.05	496.15	502.35	505.47	514.17
4	0.100	485.55	498.25	499.75	505.95	509.09	517.45
5	0.125	488.25	500.95	502.75	508.85	512.09	520.35
6	0.150	490.65	503.15	505.15	511.25	514.66	522.51
7	0.175	492.65	505.10	507.25	513.35	516.92	524.58
8	0.200	494.40	506.85	509.10	515.25	518.94	526.44
9	0.225	496.00	508.40	510.75	516.95	520.79	528.13
10	0.250	497.45	509.80	512.25	518.45	522.47	529.69
11	0.275	498.80	511.15	513.60	519.87	524.04	531.14
12	0.300	500.05	512.35	514.85	521.20	525.50	532.49
13	0.325	501.20	513.50	516.05	522.45	526.87	533.77
14	0.350	502.35	514.55	517.15	523.60	528.17	534.97
15	0.375	503.40	515.55	518.20	524.70	529.39	536.12
16	0.400	504.40	516.50	519.21	525.73	530.56	537.21
17	0.425	505.39	517.40	520.20	526.70	531.67	538.26
18	0.450	506.30	518.25	521.10	527.61	532.74	539.27
19	0.475	507.20	519.05	522.00	528.47	533.76	540.23
20	0.500	508.05	519.85	522.85	529.28	534.73	541.17
21	0.525	508.90	520.60	523.65	530.07	535.67	542.07
22	0.550	509.70	521.33	524.45	530.83	536.58	542.95
23	0.575	510.48	522.05	525.22	531.57	537.45	543.82
24	0.600	511.25	522.75	525.99	532.28	538.30	544.68
25	0.625	511.99	523.45	526.75	532.95	539.14	545.53

续表

No.	α	T_i/K					
		β=5K·min^{-1}	β=10K·min^{-1}	β=15K·min^{-1}	β=20K·min	β=30K·min^{-1}	β=40K·min^{-1}
26	0.650	512.70	524.15	527.48	533.61	539.97	546.37
27	0.675	513.42	524.83	528.21	534.26	540.79	547.22
28	0.700	514.15	525.51	528.95	534.95	541.61	548.07
29	0.725	514.85	526.20	529.69	535.66	542.43	548.94
30	0.750	515.55	526.91	530.45	536.38	543.26	549.83
31	0.775	516.25	527.60	531.22	537.13	544.10	550.76
32	0.800	516.95	528.32	532.02	537.91	544.98	551.73
33	0.825	517.70	529.09	532.87	539.02	545.88	552.76
34	0.850	518.45	529.85	533.76	539.58	546.83	553.88
35	0.875	519.30	530.70	534.75	540.52	547.84	555.13
36	0.900	520.20	531.65	535.85	541.56	548.94	556.56
37	0.925	521.25	532.75	537.15	542.77	550.19	558.32
38	0.950	522.60	534.20	538.75	544.27	551.70	560.65
39	0.975	524.65	536.45	541.25	546.46	553.82	564.35

(1) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 EGBAA 热分解反应的动力学参数 E_α 和 A;

(2) 求 $\beta \to 0$ 时的 $T_{\rm p0}$ 值, 结合 $E_{\rm o}$, 估算 EGBAA 热分解过渡到热爆炸的临界温度 $T_{\rm b}$;

(3) 用 NL-INT 法、NL-INT$_0$ 法和 FWO 法计算 EGBAA 热分解反应的表观活化能 E_α;

(4) 构筑 E_α-α 关系曲线;

(5) 确定 E_α 值在 ±10% 范围内变化的 α 范围;

(6) 由所选 α 范围内的数据：β_i, T_0, T_i, $\alpha_i(i=1,2,\cdots,L)$, 借助微分法 (Ⅰ)、Achar 法 (Ⅱ)、一般积分法 (Ⅲ)、普适积分法 (Ⅳ)、MacCallum-Tanner 法 (Ⅴ)、Šatava-Šesták 法 (Ⅵ)、Agrawal 法 (Ⅶ)、Coats-Redfern 法 (Ⅷ)、Gorbatchev 法 (Ⅸ)、Li Chung-Hsiung 法 (Ⅹ)、Zsakó 法 (Ⅺ) 和 MKN 法 (Ⅻ) 的计算结果, 逻辑选择描述 BTF 热分解反应的最概然机理函数 $f(\alpha)$, 确定在很大程度上可信的动力学参数 E_α 和 A;

(7) 提出描述该分解反应的非等温动力学方程;

(8) 根据在很大程度上可信的动力学参数 E_α 和 A 值, 计算 $T_{\rm p0}$ 时该分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[8-10] 为什么等转化率 Kissinger 法和 Ozawa 法求 E 时线性迭代法优于线性二乘法？

[8-11] 依据 CuNI 在 5℃ · min^{-1}、10℃ · min^{-1}、15℃ · min^{-1}、20℃· min^{-1} 时的 TG-DTG 数据 $[\alpha_i, T_i, (i=1,2,\cdots,L)]$：

数据点	α_i	T_i/K			
		β=5 ℃·min^{-1}	β=10 ℃·min^{-1}	β=15 ℃·min^{-1}	β=20 ℃·min^{-1}
1	0.125	573.31	599.55	602.52	603.65
2	0.150	580.42	602.94	606.01	607.49
3	0.175	585.18	605.56	608.78	610.58
4	0.200	589.15	607.74	610.97	613.04
5	0.225	592.37	609.56	612.87	615.06
6	0.250	594.17	611.05	614.46	616.65
7	0.275	596.51	612.43	615.83	618.09
8	0.300	598.99	613.59	617.03	619.38
9	0.325	600.99	614.68	618.09	620.48
10	0.350	602.66	615.62	619.06	621.50
11	0.375	604.10	616.49	619.94	622.44
12	0.400	605.32	617.28	620.75	623.28
13	0.425	606.42	618.05	621.42	624.09
14	0.450	607.37	618.74	622.11	625.00
15	0.475	608.26	619.38	622.77	625.51
16	0.500	609.07	620.00	623.40	626.14
17	0.525	609.81	620.57	624.01	626.75
18	0.550	610.54	621.14	624.56	627.31
19	0.575	611.18	621.66	625.08	627.86
20	0.600	611.79	622.16	625.59	628.38
21	0.625	612.39	622.65	626.06	628.87
22	0.650	612.94	623.13	626.53	629.35
23	0.675	613.50	623.58	626.98	629.80
24	0.700	613.99	624.02	627.40	630.26
25	0.725	614.49	624.47	627.82	630.69
26	0.750	614.97	624.88	628.22	631.12
27	0.775	615.44	625.29	628.61	631.52
28	0.800	615.90	625.70	629.02	631.93
29	0.825	616.35	626.10	629.40	632.34
30	0.850	616.81	626.49	629.77	632.74
31	0.875	617.23	626.87	630.15	633.14
32	0.900	617.68	627.28	630.53	633.54
33	0.925	618.12	627.67	630.92	633.97
34	0.950	618.61	628.08	631.33	634.43
35	0.975	619.13	628.58	631.82	634.94
36	1.000	619.70	629.20	632.37	635.53

(1) 用 NL-INT 法计算 CuNI 热分解反应的表观活化能 E_α;

(2) 构筑 E_α-α 关系曲线;

(3) 分析 CuNI 热分解过程中的 E_α-α 关系.

第 9 章　自催化分解反应动力学参数数值模拟

9.1　一级自催化热分解反应动力学参数数值模拟

9.1.1　数学模型

1. 一级自催化热分解反应动力学 [201~204]

硝化棉 (NC) 的热分析曲线由转折点 (不连续点) 分成两部分, 前一部分用热解反应的自催化方程描述

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -k_1(T)y - k_2(T)y(1-y) \tag{9-1}$$

式中, y 为未反应物质的分数; $1-y$ 为已发生反应物质的分数; T 为温度; t 为时间; $k_1(T)$ 和 $k_2(T)$ 分别为一阶自催化方程在温度 T 的速率常数, 定义为

$$k_1(T) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \tag{9-2}$$

$$k_2(T) = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \tag{9-3}$$

式中, A 为指前因子; E 为活化能.

升温速率定义为

$$\mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}T}{\beta} \tag{9-4}$$

式中, β 为线性升温速率.

式 (9-4) 代入式 (9-1), 得

$$\beta\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}T} = -\left[k_1(T) + k_2(T)\right]y + k_2(T)y^2 \tag{9-5}$$

这是一个伯努利方程 (Bernoulli 方程), 求解过程如下：

$$y^{-2}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}T} = -\frac{k_1(T)+k_2(T)}{\beta}y^{-1} + \frac{k_2(T)}{\beta}$$

$$\frac{\mathrm{d}(y^{-1})}{\mathrm{d}T} = \frac{k_1(T)+k_2(T)}{\beta}y^{-1} - \frac{k_2(T)}{\beta}$$

令 $Z=y^{-1}$, 得到

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T}=\frac{k_1(T)+k_2(T)}{\beta}Z-\frac{k_2(T)}{\beta} \tag{9-6}$$

这是一个一阶线性方程, 可用常数变易法求解.

首先考虑相应的一阶齐次线性方程

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T}=\frac{k_1(T)+k_2(T)}{\beta}Z$$

分离变量后得

$$\frac{\mathrm{d}Z}{Z}=\left[\frac{k_1(T)}{\beta}+\frac{k_2(T)}{\beta}\right]\mathrm{d}T$$

两边积分

$$\int_{Z_0}^{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{Z}=\int_{T_0}^{T}\left[\frac{k_1\left(T\right)}{\beta}+\frac{k_2\left(T\right)}{\beta}\right]\mathrm{d}T \tag{9-7}$$

将式 (9-2) 和式 (9-3) 代入式 (9-7), 得

$$\ln\frac{Z}{Z_0}=\frac{A_1}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\mathrm{d}T+\frac{A_2}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

令

$$S_1(T)=\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{9-8}$$

$$S_2(T)=\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{9-9}$$

其中 $S_1(T)$ 和 $S_2(T)$ 是 Arrhenius 函数的积分.

$$\ln\frac{Z}{Z_0}=\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)$$

$$Z=Z_0\cdot\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]$$

把 Z_0 看作 T 的函数, $Z_0=V(T)$

$$Z=V(T)\cdot\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right] \tag{9-10}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T}=&\frac{\mathrm{d}V(T)}{\mathrm{d}T}\cdot\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\\&+V(T)\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\cdot\left[\frac{A_1}{\beta}S_1'(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2'(T)\right]\end{aligned}$$

$$S'_1(T) = \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

$$S'_2(T) = \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

代入式 (9-6), 整理得

$$\frac{\mathrm{d}V(T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{k_2(T)}{\beta}\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\} \tag{9-11}$$

当 $T=T_0$ 时, $Y=1$, $Z=Z_0$=1, 由式 (9-10) 得

$$1 = V(T_0)\cdot\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T_0)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T_0)\right]$$

因为 $S_1(T_0)=0, S_2(T_0)=0$, 所以 $V(T_0)=1$

式 (9-11) 两边积分, 得

$$\begin{aligned}\int_{V(T_0)}^{V(T)}\mathrm{d}V(T) =& V(T)-V(T_0)=V(T)-1\\ &=-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T}k_2(T)\cdot\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

$$V(T) = 1-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T}k_2(T)\cdot\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\}\mathrm{d}T$$

代入式 (9-10), 得

$$Z=\left\{1-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T}k_2(T)\cdot\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\}\mathrm{d}T\right\}\cdot\exp\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S(T)\right] \tag{9-12}$$

由 $Z=y^{-1}$, 得

$$y=\frac{\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\}}{1-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T}k_2(T)\cdot\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T)\right]\right\}\mathrm{d}T} \tag{9-13}$$

方程 (9-13) 描述了一阶自催化反应深度与温度的关系. 我们可利用方程 (9-13) 分析 NC 的热分析实验曲线的前半部分.

引入函数记号 $Q(T)$ 和 $W(T)$:

$$Q(T)=\frac{A_1}{\beta}S_1(T)+\frac{A_2}{\beta}S_2(T) \tag{9-14}$$

$$
\begin{aligned}
W(T) &= \frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T} k_2(x)\cdot\exp\left[-Q(x)\right]\mathrm{d}x \\
&= \frac{A_2}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left[-\left(\frac{E_2}{Rx}+Q(x)\right)\right]\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{9-15}
$$

代入式 (9-13) 得

$$
y(T) = \frac{\exp\left[-Q(T)\right]}{1-W(T)} \tag{9-16}
$$

由热分解曲线可得数据 $[T_i,\, y_i\ (i=1,2,\cdots,N)]$, $y_i=y(T_i)$, 其中曲线转折点前一段包括 M 个数据点 $[T_i, y_i(i=1,2,\cdots,M)]$, 后一段包括 $N-M$ 个数据点 $[T_i,\, y_i\ (i=M+1,\cdots,N)]$. 前 M 个数据点代入误差平方和函数, 得

$$
F_1(E_1,A_1,E_2,A_2) = \sum_{i=1}^{M}\left\{y_i - \frac{\exp\left[-Q(T_i)\right]}{1-W(T_i)}\right\}^2 \tag{9-17}
$$

其中

$$
Q(T_i) = \frac{A_1}{\beta}S_1(T_i) + \frac{A_2}{\beta}S_2(T_i) \tag{9-18}
$$

$$
W(T_i) = \frac{A_2}{\beta}\int_{T_0}^{T_i}\exp\left[-\left(\frac{E_2}{Rx}+Q(x)\right)\right]\mathrm{d}x \tag{9-19}
$$

方程 (9-17)~方程 (9-19) 就是求 NC 热解动力学参数 E_1、A_1、E_2、A_2 的计算模型.

2. *简单 n 阶反应动力学方程*

NC 热分析曲线的后一部分用简单动力学方程分析, 其 n 阶速率方程为

$$
\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -k_3(T)y^n \tag{9-20}
$$

其中

$$
k_3(T) = A_3\cdot\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \tag{9-21}
$$

下面分 n=1 与 $n\neq$1 两种情况考虑.

(1) $n=1$ 时的数学模型. 当 n=1 时, 式 (9-20) 变为

$$
\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -A_3\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)y
$$

分离变量并积分, 得

$$
\begin{gathered}
\int_{y_M}^{y}\frac{\mathrm{d}y}{y} = -\frac{A_3}{\beta}\int_{T_M}^{T}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
y(T) = y_M\cdot\exp\left[-\frac{A_3}{\beta}S_3(T)\right]
\end{gathered}
\tag{9-22}
$$

其中

$$S_3(T)=\int_{T_{\mathrm{M}}}^{T}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{9-23}$$

代入数据点可得：当 $n=1$ 时求 E_3, A_3 的计算模型

$$F_2(E_3,A_3)=\sum_{i=M+1}^{N}\left\{y_i-y_{\mathrm{M}}\cdot\exp\left[-\frac{A_3}{\beta}S_3(T_i)\right]\right\}^2 \tag{9-24}$$

$$S_3(T_i)=\int_{T_M}^{T_i}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)\mathrm{d}T\quad(i=M+1,\cdots,N) \tag{9-25}$$

(2) $n\neq1$ 时的数学模型. 当 $n\neq1$ 时, 将式 (9-4) 代入式 (9-20), 得

$$\beta\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}T}=-k_3(T)y^n$$

分离变量后两边积分, 得

$$\int_{y_M}^{y}y^{-n}\mathrm{d}y=-\frac{A_3}{\beta}\int_{T_M}^{T}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$\frac{1}{1-n}\left(y^{1-n}-y_M^{1-n}\right)=-\frac{A_3}{\beta}\int_{T_M}^{T}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{9-26}$$

式 (9-23) 代入式 (9-26) 并加以整理, 得

$$y(T)=\left[y_M^{1-n}+\frac{(n-1)A_3}{\beta}S_3(T)\right]^{\frac{1}{1-n}} \tag{9-27}$$

代入数据点可得：当 $n\neq1$ 时求 E_3, A_3, n 的计算模型

$$F_3(E_3,A_3,n)=\sum_{i=M+1}^{N}\left\{y_i-\left[y_M^{1-n}+\frac{(n-1)A_3}{\beta}S_3(T_i)\right]^{\frac{1}{1-n}}\right\}^2 \tag{9-28}$$

9.1.2 计算方法

我们利用 Powell 最优化方法 [205] 求目标函数 F_1、F_2、F_3 的极小值, 从而计算出热解动力学参数. 函数值计算中涉及到的有关积分或者用半收敛级数逼近, 或者用辛普森求积公式计算. 在 Powell 方法中, 一维搜索采用三点抛物线方法 [206].

1. Powell 最优化法

Powell 算法属于共轭方向法的范围, 它不需要计算目标函数的导数, 使用起来准备时间少, 并且收敛速度也比较快. Powell 算法最初存在一些缺点, 经过不断改进完善, 现已成为最有效的算法之一.

我们以函数 $F_1(E_1, A_1, E_2, A_2)$ 为例对 Powell 算法的计算步骤作一介绍, 为了叙述方便, 令：

$X = (E_1, A_1, E_2, A_2)$, 则 $F_1\ (X) = F_1(E_1, A_1, E_2, A_2)$ 给出自变量的初值 $X_0^{(0)}$, 并令 $K = 0$.

步骤 0　给出 4 个互相正交的单位寻找方向 $S_i^{(0)}$ (i=1, 2, 3, 4)

$$\begin{cases} S_1^{(0)} = (1, 0, 0, 0) \\ S_2^{(0)} = (0, 1, 0, 0) \\ S_3^{(0)} = (0, 0, 1, 0) \\ S_4^{(0)} = (0, 0, 0, 1) \end{cases}$$

步骤 1　令 $i = 1$

步骤 2　利用一维的三点抛物线寻优方法计算 λ_i, 使得

$$F_1(X_{i-1}^{(K)} + \lambda_i S_i^{(K)}) = \min_{\lambda} F_1(X_{i-1}^{(K)} + \lambda S_i^{(K)})$$

并令

$$X_i^{(K)} = X_{i-1}^{(K)} + \lambda_i S_i^{(K)}$$

步骤 3　若 i=4, 转步骤 4; 否则令 $i = i$ +1, 转步骤 2

步骤 4　利用一维寻优方法计算 λ_5, 使得

$$F_1\left(X_0^{(K)} + \lambda_5\left(X_4^{(K)} - X_0^{(K)}\right)\right) = \min_{\lambda} F_1\left(X_0^{(K)} + \lambda\left(X_4^{(K)} - X_0^{(K)}\right)\right)$$

并令

$$X_5^{(K)} = X_0^{(K)} + \lambda_5(X_4^{(K)} - X_0^{(K)})$$

步骤 5　计算

$$F_1\left(X_{m-1}^{(K)}\right) - F_1\left(X_m^{(K)}\right) = \max_{i=1,2,3,4}\left(F_1\left(X_{i-1}^{(K)}\right) - F_1\left(X_i^{(K)}\right)\right) \qquad (1 \leqslant m \leqslant 4)$$

步骤 6　若有

$$|\lambda_5| \leqslant \left\{\frac{F_1\left(X_0^{(K)}\right) - F_1\left(X_5^{(K)}\right)}{F_1\left(X_{m-1}^{(K)}\right) - F_1\left(X_m^{(K)}\right)}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

则令

$$S_i^{(K+1)} = S_i^{(K)} \qquad (i = 1,\ 2,\ 3,\ 4)$$

转步骤 7; 否则令

$$S_i^{(K+1)} = S_i^{(K)} \qquad (i = 1, \cdots, m-1)$$

$$S_i^{(K+1)} = S_{i+1}^{(K)} \qquad (i = m, \cdots, 3)$$

$$S_4^{(K+1)} = \frac{X_4^{(K)} - X_0^{(K)}}{\left\| X_4^{(K)} - X_0^{(K)} \right\|}$$

转步骤 7.

步骤 7　由 $X_0^{(K)}, X_5^{(K)}, F_1(X_0^{(K)}), F_1(X_5^{(K)})$, 判断是否满足精度要求. 若满足, 则停止迭代计算; 否则令

$$X_0^{(K+1)} = X_5^{(K)}$$

$$F_1(X_0^{(K+1)}) = F_1(X_5^{(K)})$$

$$K = K + 1$$

转步骤 1.

按照上述计算步骤编制计算机程序, 从而可计算出所要求的热解动力学参数 E_1, A_1, E_2, A_2; 用同样的方法处理函数 $F_2(E_3, A_3)$ 可求出 E_3, A_3; 处理函数 $F_3(E_3, A_3, n)$ 可求出 E_3, A_3, n.

2. 函数值计算法

在 Powell 算法的迭代过程中要不断计算函数 $F_1(E_1, A_1, E_2, A_2)$ 的值, 其中主要是关于 $Q(T_i)$ 和 $W(T_i)$ 的计算. 为此, 我们首先考虑积分 $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{Rx}\right) \mathrm{d}x$ 的近似计算.

令 $\frac{E}{Rx} = t$, 则

$$x = \frac{E}{Rt}, \ \mathrm{d}x = -\frac{E}{Rt^2}\mathrm{d}t$$

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{Rx}\right) \mathrm{d}x = \frac{E}{R} \int_{\frac{E}{RT}}^{+\infty} \frac{\mathrm{e}^{-t}}{t^2} \mathrm{d}t$$

引入函数 $P(u)$,

$$P(u) = \int_u^{+\infty} \frac{\mathrm{e}^{-t}}{t^2} \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(n+1)!(-1)^n}{u^{n+1}}$$

$$\approx \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u} \left(\frac{1}{u} - \frac{2!}{u^2} + \frac{3!}{u^3} - \frac{4!}{u^4} \right) \tag{9-29}$$

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)\mathrm{d}x = \frac{E}{R}P\left(\frac{E}{RT}\right)$$
$$= T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 + 6\left(\frac{RT}{E}\right)^3 - 24\left(\frac{RT}{E}\right)^4\right] \tag{9-30}$$

式 (9-30) 代入式 (9-8) 和式 (9-9), 得

$$\begin{aligned} S_1(T_i) &= \int_{T_0}^{T_i} \exp\left(-\frac{E_1}{Rx}\right)\mathrm{d}x = \int_0^{T_i} \exp\left(-\frac{E_1}{Rx}\right)\mathrm{d}x - \int_0^{T_0} \exp\left(-\frac{E_1}{Rx}\right)\mathrm{d}x \\ &= T_i\exp\left(-\frac{E_1}{RT_i}\right)\left[\frac{RT_i}{E_1} - 2\left(\frac{RT_i}{E_1}\right)^2 + 6\left(\frac{RT_i}{E_1}\right)^3 - 24\left(\frac{RT_i}{E_1}\right)^4\right] \\ &\quad - T_0\exp\left(-\frac{E_1}{RT_0}\right)\left[\frac{RT_0}{E_1} - 2\left(\frac{RT_0}{E_1}\right)^2 + 6\left(\frac{RT_0}{E_1}\right)^3 - 24\left(\frac{RT_0}{E_1}\right)^4\right] \end{aligned} \tag{9-31}$$

$$\begin{aligned} S_2(T_i) &= \int_{T_0}^{T_i} \exp\left(-\frac{E_2}{Rx}\right)\mathrm{d}x = \int_0^{T_i} \exp\left(-\frac{E_2}{Rx}\right)\mathrm{d}x - \int_0^{T_0} \exp\left(-\frac{E_2}{Rx}\right)\mathrm{d}x \\ &= T_i\exp\left(-\frac{E_2}{RT_i}\right)\left[\frac{RT_i}{E_2} - 2\left(\frac{RT_i}{E_2}\right)^2 + 6\left(\frac{RT_i}{E_2}\right)^3 - 24\left(\frac{RT_i}{E_2}\right)^4\right] \\ &\quad - T_0\exp\left(-\frac{E_2}{RT_0}\right)\left[\frac{RT_0}{E_2} - 2\left(\frac{RT_0}{E_2}\right)^2 + 6\left(\frac{RT_0}{E_2}\right)^3 - 24\left(\frac{RT_0}{E_2}\right)^4\right] \end{aligned} \tag{9-32}$$

式 (9-31) 和式 (9-32) 代入式 (9-18) 就可计算出 $Q(T_i)$ 的值.

$$\begin{aligned} W(T_i) &= \frac{A_2}{\beta}\int_{T_0}^{T_{i-1}} \exp\left[-\left(\frac{E_2}{Rx} + Q(x)\right)\right]\mathrm{d}x + \frac{A_2}{\beta}\int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left[-\left(\frac{E_2}{Rx} + Q(x)\right)\right]\mathrm{d}x \\ &= W(T_{i-1}) + \frac{A_2}{\beta}Wx_i \end{aligned} \tag{9-33}$$

其中

$$Wx_i = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left[-\left(\frac{E_2}{Rx} + Q(x)\right)\right]\mathrm{d}x$$

利用辛普森积分公式可计算出 Wx_i 的近似值.

$$\begin{aligned} Wx_i \approx& \frac{1}{6}(T_i - T_{i-1})\left\{\exp\left[-\left(\frac{E_2}{RT_{i-1}} + Q(T_{i-1})\right)\right] + \exp\left[-\left(\frac{E_2}{RT_i} + Q(T_i)\right)\right]\right. \\ &\left. + \exp\left[-\left(\frac{E_2}{R(T_{i-1}+T_i)/2} + Q\left(\frac{T_{i-1}+T_i}{2}\right)\right)\right]\right\} \end{aligned} \tag{9-34}$$

显然, $W(T_0)=0$, 式 (9-34) 代入式 (9-33) 就可依次迭代求出 $W(T_i)$ 的值.

3. 一维寻优法

在 Powell 最优化方法中, 一维搜索采用三点抛物线拟合方法. 设 S 为寻找方向, X 为初始点, 令

$$g(\lambda)=F_1(X+\lambda S)$$

我们用抛物线拟合法求函数 $g(\lambda)$ 的极小值点 $\lambda_{\min}$, 计算过程由两部分组成, 首先确定极小值点所在的区间, 然后用二次抛物线方法进行内插, 求出 $\lambda_{\min}$. 具体计算步骤和计算公式如下：

步骤 0　令 $K=0$, 选取初始步长 $\Delta\lambda$, 令 $\lambda^{(0)}$=0.

步骤 1　计算 $g(\lambda^{(0)})$, $g(\lambda^{(0)}+\Delta\lambda)$. 若 $g(\lambda^{(0)}+\Delta\lambda)\leqslant g(\lambda^{(0)})$, 转步骤 2; 若 $g(\lambda^{(0)}+\Delta\lambda)>g(\lambda^{(0)})$, 则令 $\lambda^{(-1)}=\lambda^{(0)}+\Delta\lambda$, $\Delta\lambda=-\Delta\lambda$, 转步骤 2.

步骤 2　令 $\lambda^{(K+1)}=\lambda^{(K)}+\Delta\lambda$, 计算 $g(\lambda^{(K+1)})$.

步骤 3　若 $g(\lambda^{(K+1)})\leqslant g(\lambda^{(K)})$, 则令 $\Delta\lambda=2\Delta\lambda$, $K=K+1$, 转步骤 2; 若 $g(\lambda^{(K+1)})> g(\lambda^{(K)})$, 则令 $\lambda^{(m)}=\lambda^{(K+1)}$, $\lambda^{(m-1)}=\lambda^{(K)}$, $\lambda^{(m-2)}=\lambda^{(K-1)}$, $\Delta\lambda=\dfrac{1}{2}\Delta\lambda$, $\lambda^{(m+1)}=\lambda^{(K)}+\Delta\lambda$, 并计算 $g(\lambda^{(m+1)})$, 转步骤 4.

步骤 4　将四个值 $\lambda^{(m+1)}$, $\lambda^{(m)}$, $\lambda^{(m-1)}$, $\lambda^{(m-2)}$ 中离对应的极小值点所在区间最远的点 $\lambda^{(m)}$ 或 $\lambda^{(m-2)}$ 去掉, 得到三个点, 分别用 $\lambda^{(1)}$、$\lambda^{(2)}$ 和 $\lambda^{(3)}$ 表示.

步骤 5　计算

$$\begin{aligned}\lambda^*=\frac{1}{2}\Big\{&\Big[\left(\lambda^{(2)}\right)^2-\left(\lambda^{(3)}\right)^2\Big]g\left(\lambda^{(1)}\right)+\Big[\left(\lambda^{(3)}\right)^2-\left(\lambda^{(1)}\right)^2\Big]g\left(\lambda^{(2)}\right)\\&+\Big[\left(\lambda^{(1)}\right)^2-\left(\lambda^{(2)}\right)^2\Big]g\left(\lambda^{(3)}\right)\Big\}\Big/\Big[\left(\lambda^{(2)}-\lambda^{(3)}\right)g\left(\lambda^{(1)}\right)\\&+\left(\lambda^{(3)}-\lambda^{(1)}\right)g\left(\lambda^{(2)}\right)+\left(\lambda^{(1)}-\lambda^{(2)}\right)g(\lambda^{(3)})\Big]\end{aligned}$$

步骤 6　若 λ^* 与$\{\lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}, \lambda^{(3)}\}$中对应于 $g(\lambda)$ 的最小值的 λ 的差小于预先指定的精度, 则寻优迭代停止, λ^* 就是 $\lambda_{\min}$; 否则计算 $g(\lambda^*)$, 同时用 λ^* 代替$\{\lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}, \lambda^{(3)}\}$中对应于最大函数值的点, 得到新的 $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $\lambda^{(3)}$, 并转步骤 5 继续迭代直到满足精度要求为止.

9.1.3　计算实例

1. 数据来源

计算用数据 $[T_i, Y_i\ (i=1,2,\cdots,N)]$ 来自非等温条件下 NC 的热分解实验. 该实验在美国 TA 仪器公司产的 2100 型 TGA-DTA 仪上进行. 操作条件为：试样量, 小于 1mg; 升温速率, $18\mathrm{K\cdot min^{-1}}$; 气氛, 流动氮气 ($100\mathrm{mL\cdot min^{-1}}$; 纯度 99.0%).

2. 原始数据

用于计算 E_1、E_2、A_1、A_2、E_3 和 A_3 的原始数据 $[T_i, Y_i(\ i=1,2,\cdots,N)]$：TG 曲线前半段 (失重量约 50%) 数据 $[T_i,Y_i(i=1,2,\cdots,m)]$ 和后半数据 $[T_i,\ Y_i(i=m+1,\cdots,N)]$ 列在表 9-1 中. 这些数据取自相应 NC 的 TGA 曲线. 典型的 TG-DTA 曲线示于图 9-1 中.

表 9-1　用 TGA-DTA 法得到的 NC 的热分解数据

No.	T_i/K	Y_i	No.	T_i/K	Y_i	No.	T_i/K	Y	No.	T_i/K	Y_i
NC(13. 88% N)			31	498.15	0.009 95	21	477.15	0.9062	11	459.15	0.9744
1	423.15	0.9983	32	501.15	0.009 56	22	478.15	0.8480	12	465.15	0.9654
2	427.65	0.9982	33	504.15	0.009 02	23	478.65	0.6693	13	468.15	0.9581
3	436.65	0.9979	34	507.15	0.008 78	24	478.75	0.4868	14	471.15	0.9479
4	439.65	0.9976	35	510.15	0.008 39	25	478.95	0.3216	15	474.15	0.9323
5	442.65	0.9973	36	513.15	0.007 99	26	479.15	0.1563	16	477.15	0.9060
6	445.65	0.9968	37	516.15	0.007 77	27	479.65	0.018 22	17	477.65	0.8995
7	448.65	0.9961	38	522.15	0.007 15	28	483.15	0.012 15	18	478.95	0.8920
8	451.65	0.9950	39	534.15	0.006 16	29	486.15	0.011 14	19	479.15	0.7830
9	454.65	0.9934	40	552.15	0.005 04	30	489.15	0.009 97	20	479.35	0.6740
10	457.65	0.9912	NC(13. 61% N)			31	492.15	0.009 13	21	479.55	0.5029
11	460.65	0.9882	1	423.15	0.9915	32	495.15	0.008 37	22	479.65	0.4163
12	463.65	0.9840	2	426.15	0.9910	33	498.15	0.007 63	23	479.85	0.2769
13	466.65	0.9777	3	429.15	0.9903	34	501.15	0.007 06	24	480.15	0.1238
14	469.65	0.9680	4	432.15	0.9894	35	504.15	0.006 48	25	480.35	0.057 26
15	472.65	0.9517	5	435.15	0.9887	36	507.15	0.006 02	26	481.65	0.048 10
16	475.65	0.9293	6	438.15	0.9877	37	510.15	0.005 61	27	483.15	0.044 76
17	476.65	0.8045	7	441.15	0.9867	38	513.15	0.005 39	28	486.15	0.039 21
18	476.95	0.5076	8	444.15	0.9855	39	522.15	0.004 45	29	489.15	0.033 16
19	477.05	0.3385	9	447.15	0.9844	40	543.15	0.002 98	30	492.15	0.027 56
20	477.25	0.1896	10	450.15	0.9827	NC(12. 82% N)			31	495.15	0.022 60
21	477.45	0.070 70	11	453.15	0.9809	1	423.15	0.9872	32	498.15	0.018 61
22	477.65	0.020 83	12	456.15	0.9788	2	426.15	0.9869	33	501.15	0.015 28
23	477.85	0.018 92	13	459.15	0.9760	3	429.15	0.9862	34	504.15	0.012 62
24	477.95	0.017 97	14	462.15	0.9725	4	432.15	0.9860	35	507.15	0.010 38
25	480.15	0.016 35	15	465.15	0.9679	5	435.15	0.9855	36	510.15	0.008 83
26	483.15	0.014 96	16	468.15	0.9615	6	438.15	0.9848	37	513.15	0.006 95
27	486.15	0.013 65	17	471.15	0.9519	7	441.15	0.9841	38	522.15	0.003 07
28	489.15	0.012 45	18	474.15	0.9363	8	444.15	0.9832	39	526.15	0.001 49
29	492.15	0.011 52	19	475.15	0.9286	9	447.15	0.9821	40	531.15	0.000 18
30	495.15	0.010 69	20	476.15	0.9187	10	453.15	0.9794			

续表

No.	T_i/K	Y_i	No.	T_i/K	Y_i	No.	T_i/K	Y	No.	T_i/K	Y_i
NC(12.02	% N)										
1	423.15	0.9892	11	468.15	0.9671	21	487.65	0.1224	31	516.15	0.055 28
2	426.15	0.9891	12	471.15	0.9581	22	489.15	0.1160	32	519.15	0.052 98
3	429.15	0.9890	13	474.15	0.9448	23	492.15	0.1037	33	525.15	0.049 17
4	435.15	0.9886	14	477.15	0.9218	24	495.15	0.092 65	34	531.15	0.045 97
5	441.15	0.9879	15	478.65	0.9020	25	498.15	0.083 14	35	537.15	0.043 23
6	447.15	0.9866	16	480.15	0.8684	26	501.15	0.075 30	36	540.15	0.042 21
7	450.15	0.9857	17	481.65	0.8311	27	504.15	0.069 44	37	546.15	0.039 94
8	453.15	0.9844	18	483.15	0.7653	28	507.15	0.064 83	38	555.15	0.037 06
9	459.15	0.9806	19	484.65	0.1440	29	510.15	0.061 12	39	561.15	0.035 05
10	463.15	0.9757	20	486.15	0.1289	30	513.15	0.058 08	40	573.15	0.032 06

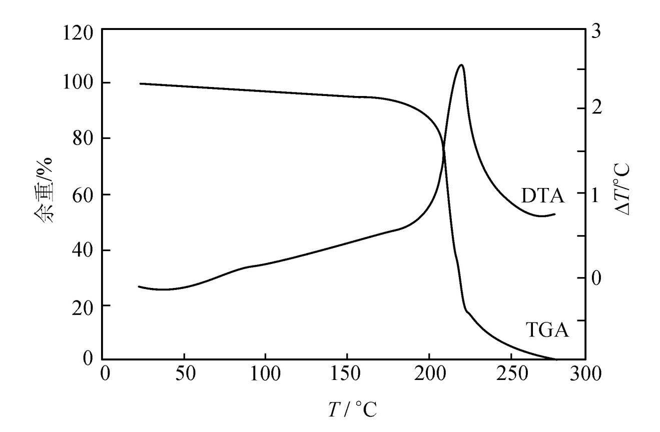


图 9-1　NC(14.14% N) 的典型 TG-DTA 曲线 (β=18K·min^{-1})

3. 计算结果

将表 9-1 原始数据代入计算模型 (9-17)、(9-18)、(9-19)、(9-24)、(9-25) 和 (9-28)，则得如表 9-2 所示的动力学参数.

表 9-2　NC 热分解数据的计算结果

NC	式 (8-17)				式 (8-24)	($n=1$)	式 (8-28)		($n\neq1$)
	E_1/ (kJ · mol^{-1})	E_2/ (kJ · mol^{-1})	A_1/ s^{-1}	A_2/ s^{-1}	E_3/ (kJ · mol^{-1})	A_3/ s^{-1}	E_3/ (kJ · mol^{-1})	A_3/s^{-1}	n
13.88% N	181.86	171.73	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	153.45	$10^{16.8}$	152.04	$10^{16.8}$	1.23
13.61% N	184.70	174.70	$10^{16.5}$	$10^{16.9}$	155.08	$10^{16.8}$	153.60	$10^{16.8}$	1.30
12.82% N	178.00	174.00	$10^{16.4}$	$10^{17.0}$	156.38	$10^{16.8}$	155.00	$10^{16.8}$	1.25
12.02% N	179.70	173.64	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	155.92	$10^{16.2}$	153.36	$10^{16.7}$	2.93

9.1.4　结论

非等温条件下 NC(12.02%N ~13.88 % N) 失重前 50% TG 曲线可用一级自催化方程描述：

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}=-10^{16.4\pm0.1}\exp\left(-\frac{180\ 890\pm2890}{RT}\right)y-10^{16.8\pm0.2}\exp\left(-\frac{173\ 518\pm1790}{RT}\right)y(1-y)$$

失重后 50% 的 TG 曲线可用如下方程描述

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}=-10^{16.7\pm0.5}\exp\left(-\frac{155\ 200\pm1760}{RT}\right)y \qquad (n=1)$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}=-10^{16.8\pm0.1}\exp\left(-\frac{153\ 500\pm1460}{RT}\right)y^{-1.68\pm1.25} \qquad (n\neq1)$$

9.2　经验级数自催化分解反应动力学参数数值模拟

9.2.1　数学模型

对经验级数自催化分解反应, 总反应速率定义为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_1(T)(1-\alpha)^m+k_2(T)\alpha^n(1-\alpha)^p \tag{9-35}$$

式中, α 为 t 时已反应物的分数, 即

$$\alpha=\frac{\displaystyle\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}T}{\displaystyle\int_{T_0}^{T_\infty}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}T}=\frac{H_t}{H_0}$$

式中, T_0 和 T_∞ 分别为热动曲线的初、终温; T 为某一时刻 t 时的温度; $\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 为放热速率; H_t 为物质在某时间内的反应热, 相当于热动曲线下的部分面积,H_0 为反应完成后物质的总放热量, 相当于热动曲线下的总面积, t 为时间; $k_1(T)$ 和 $k_2(T)$ 分别为诱导反应和自催化反应在温度 T 的反应速率常数, 其中：

$$k_1(T)=A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \tag{9-36}$$

$$k_2(T)=A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \tag{9-37}$$

式中, A_1、A_2 和 E_{a1}、E_{a2} 分别为诱导反应和自催化反应的表观指前因子和表观活化能; R 为摩尔气体常量; m、n、p 均为相应反应的表观反应级数.

反应速率 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ 用放热速率 $\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 表示时, 式 (9-35) 成为

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=H_0A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m+H_0A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n(1-\alpha)^p \tag{9-38}$$

该式称经验级数自催化分解反应的放热速率方程.

9.2.2 计算方法 [207,208]

1. *方法之一*

(1) 求 $\boldsymbol{m}$、$\boldsymbol{n}$、$\boldsymbol{p}$. 式 (9-38) 是一个含 7 个未知数的方程, 欲求动力参数 A_1、E_{a1}、A_2、E_{a2}, 须先确定 m、n、p 值, 为此将方程 (9-38) 改写为

$$\frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)}{(1-\alpha)^m}=H_0A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)+H_0A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)[\alpha^n(1-\alpha)^{p-m}] \tag{9-39}$$

对同一等温反应, H_0、A_1、A_2、E_{a1}、E_{a2}、m、n、p 为常数, $[\ (\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)\ /\ (1-\alpha)^m]$ 对 $[\alpha^n(1-\alpha)^{p-m}]$ 呈线性关系.

将等温实验数据：α_i, $(\mathrm{d}H\ /\ \mathrm{d}t)_i(i=1,2,\cdots,N)$ 和设定值 m、n、p(对含能材料热分解而言, 设定值 m、n 在 $0.8\sim1.2$ 选择, p 在 $0.8\sim1.5$ 选择, 由步长 0.1 排列组合确定) 代入式 (9-39), 从式 (9-39) 直线斜率得 $H_0A_2\exp\left(-\dfrac{E_{a2}}{RT}\right)$, 截距得 $H_0A_1\exp\left(-\dfrac{E_{a1}}{RT}\right)$, 将线性回归中线性相关系数 (r) 大, 偏差 (Q) 小, 可信因子 $d\,(d=(1-r)Q)$ 最小者所对应的 m、n、p 值视作较合理的表观反应级数值.

(2) 求 A_1、E_{a1}、A_2、E_{a2}. 为了得到热分解反应的动力学参数 A_1、E_{a1}、A_2、E_{a2}, 将方程 (9-38) 改写为

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\frac{1}{H_0}-A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n(1-\alpha)^p=A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m \tag{9-40}$$

$$\left\{\ln\left[\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\frac{1}{H_0}-A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n(1-\alpha)^p\right]-m\ln(1-\alpha)\right\}=\ln A_1-\frac{E_{a1}}{RT} \tag{9-41}$$

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\frac{1}{H_0}-A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m=A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n(1-\alpha)^p \tag{9-42}$$

$$\left\{\ln\left[\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\frac{1}{H_0}-A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m\right]-n\ln\alpha-p\ln(1-\alpha)\right\}=\ln A_2-\frac{E_{a2}}{RT} \tag{9-43}$$

设等速升温条件下自催化反应诱导期内 $\alpha\approx0$, 将诱导期内的实验数据：T_i, $\left(\dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 和 H_0 代入式 (9-41), 从式 (9-41) 直线斜率和截距得诱

导反应的初值 $E_{a1}(0)$ 和 $A_1(0)$. 将自催化反应期内的实验数据：T_i, $\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 及 H_0、$E_{a1}(0)$、$A_1\ (0)$ 和 $\alpha\approx 0$ 代入式 (9-43), 从式 (9-43) 直线斜率和截距得自催化反应的初值 $E_{a2}(0)$ 和 $A_2(0)$. 再将诱导期内的实验数据：α_i, T_i, $\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 及 H_0、$\mathrm{A}_2\ (0)$、$E_{a2}(0)$、m、n、p 代入式 (9-41), 由式 (9-41) 左边项与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系, 从直线斜率和截距得另一近似值 $E_{a1}\ (1)$ 和 $A_1(1)$, 将自催化反应期内的实验数据：α_i, T_i, $\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 及 H_0、$A_1\ (1)$、$E_{a1}(1)$、m、n、p 代入式 (9-43), 由式 (9-43) 左边项与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系, 从直线斜率和截距得另一近似值 $E_{a2}\ (1)$ 和 $A_2(1)$, 后将二次线性回归所得的 $A_1(1)$ 和 $E_{a1}(1)$ 及 $A_2(1)$ 和 $E_{a2}(1)$ 作另一初值, 再次对式 (9-41) 和式 (9-43) 进行线性回归, 得到另一新的近似值, 这样经过几次自洽回归后, 就会得到相关系数大、偏差小, 逻辑上较合理的 A_1、E_{a1} 及 A_2、E_{a2} 值.

2. *方法之二*

为了得到式 (9-38) 中的参数 A_1, A_2, E_{a1}, E_{a2}, m, n , p, 由方程 (9-38) 和 $\alpha=H/H_0$ 联立, 得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=H_0A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m+H_0A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n\,(1-\alpha)^p \tag{9-38}$$

其中 $\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t},T,\alpha\right)$ 是三维向量, $(A_1,\ A_2,\ E_{a1},\ E_{a2},\ m,\ n,\ p)$ 是待估参数的七维向量. 令

$$\varsigma=(T,\alpha) \tag{9-44}$$

$$\theta=(A_1,A_2,E_{a1},E_{a2},m,n,p)=(\theta_1,\theta_2,\theta_3,\theta_4,\theta_5,\theta_6,\theta_7) \tag{9-45}$$

于是方程 (9-38) 可写成

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=f\,(T,\alpha,A_1,A_2,E_{a1},E_{a2},m,n,p)=f\,(\varsigma,\theta) \tag{9-46}$$

代原始数据 $\left[\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i,T_i,\alpha_i\right]$ $(i=1,2,\cdots,L)$ 入方程 (9-46), 得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=f\,(T_i,\alpha_i,A_1,A_2,E_{a1},E_{a2},m,n,p)=f\,(T_i,\alpha_i,\theta)$$

$$(i=1,2,\cdots,L) \tag{9-47}$$

为了分析关于 $\theta=(A_1,A_2,E_{a1},E_{a2},m,n,p)$的非线性方程 $f\,(T_i,\alpha_i,\theta)$, 将方程

(9-47) 在始点 $\theta^{(0)}=\left(A_1^{(0)},A_2^{(0)},E_{a1}^{(0)},E_{a2}^{(0)},m^{(0)},n^{(0)},p^{(0)}\right)$ 进行泰勒展开, 并取前两项：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=&f\left(\varsigma,\theta^{(0)}\right)+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial A_1}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(A_1-A_1^{(0)}\right)+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial A_2}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(A_2-A_2^{(0)}\right)\\&+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial E_{a1}}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(E_{a1}-E_{a1}^{(0)}\right)+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial E_{a2}}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(E_{a2}-E_{a2}^{(0)}\right)\\&+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial m}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(m-m^{(0)}\right)+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial n}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(n-n^{(0)}\right)\\&+\left.\frac{\partial f\left(\varsigma,\theta\right)}{\partial p}\right|_{\theta=\theta^{(0)}}\cdot\left(p-p^{(0)}\right)\end{aligned}\tag{9-48}$$

此处 $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 是 $\left(A_1-A_1^{(0)}\right)$，$\left(A_2-A_2^{(0)}\right)$，$\left(E_{a1}-E_{a1}^{(0)}\right)$，$\left(E_{a2}-E_{a2}^{(0)}\right)$，$\left(m-m^{(0)}\right)$，$\left(n-n^{(0)}\right)$，$\left(p-p^{(0)}\right)$ 的线性函数.

令

$$\theta^{(l+1)}=\theta^{(l)}+\gamma^{(l)}\quad(l=0,1,2,\cdots)$$

代原始数据 $\left[\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i,T_i,\alpha_i\right]$ 入方程 (9-48), 得

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)=f\left(T_i,\alpha_i,\theta^{(l)}\right)+\sum_{j=1}^{7}\left.\frac{\partial f\left(T_i,\alpha_i,\theta\right)}{\partial\theta_j}\right|_{\theta=\theta^{(l)}}\cdot\left(\theta_j^{(l+1)}-\theta_j^{(l)}\right)\tag{9-49}$$

对方程 (9-49) 取评价函数的最小值：

$$\begin{aligned}S\left(\theta\right)&=\sum_{i=1}^{L}\left[\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i-f\left(T_i,\alpha_i,\theta^{(l)}\right)-\sum_{j=1}^{7}\left.\frac{\partial f\left(T_i,\alpha_i,\theta\right)}{\partial\theta_j}\right|_{\theta=\theta^{(l)}}\cdot\left(\theta_j-\theta_j^{(l)}\right)\right]^2\\&\overset{\text{记}}{=\!=}\sum_{i=1}^{L}\left[\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i-f\left(T_i,\alpha_i,\theta^{(l)}\right)-\sum_{j=1}^{7}X_{ij}^{(l)}\gamma_j^{(l)}\right]^2\end{aligned}\tag{9-50}$$

令

$$Y^{(l)}=\begin{bmatrix}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1-f\left(T_1,\alpha_1,\theta^{(l)}\right)\\\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2-f\left(T_2,\alpha_2,\theta^{(l)}\right)\\\vdots\\\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_L-f\left(T_L,\alpha_L,\theta^{(l)}\right)\end{bmatrix}$$

$$
X^{(l)}=\begin{bmatrix} X_{11}^{(l)}\cdots X_{17}^{(l)} \\ X_{21}^{(l)}\cdots X_{27}^{(l)} \\ \vdots \qquad \vdots \\ X_{L1}^{(l)}\cdots X_{L7}^{(l)} \end{bmatrix}
$$

$$
\gamma^{(l)}=\begin{bmatrix} \gamma_1^{(l)} \\ \gamma_2^{(l)} \\ \vdots \\ \gamma_7^{(l)} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \theta_1-\theta_1^{(l)} \\ \theta_2-\theta_2^{(l)} \\ \vdots \\ \theta_7-\theta_7^{(l)} \end{bmatrix}
$$

其中

$$
\gamma_j^{(l)}=\theta_j-\theta_j^{(l)},\ X_{ij}^{(l)}=\left.\frac{\partial f\left(T_i,a_i,\theta\right)}{\partial\theta_j}\right|_{\theta=\theta^{(l)}}
$$

在 $\left(X^{(l)'}X^{(l)}\right)$ 存在的条件下, 得到正规方程:

$$
\left(X^{(l)'}X^{(l)}\right)\gamma^{(l)}=X^{(l)}Y^{(l)}\quad(l=0,1,2,\cdots)\tag{9-51}
$$

式中, $X^{(l)'}$ 是 $X^{(l)}$ 的转置.

用 $\theta^{(0)}$=$(A_1^{(0)},A_2^{(0)},E_{a1}^{(0)},E_{a2}^{(0)},m^{(0)},n^{(0)},\ p^{(0)})$ 作初值, 由 $\theta^{(1)}=\theta^{(0)}+\gamma^{(0)}$ 算得 $\theta^{(1)}$, 用该 $\theta^{(1)}$ 值作下次计算的初值, 得 $\theta^{(2)}=\theta^{(1)}+\gamma^{(1)}$, 直至满足条件方程 (9-52)

$$
\left|\theta_j^{(l+1)}-\theta_j^{(l)}\right|<0.003\qquad(j=1,\ 2,\ \cdots,7)\tag{9-52}
$$

迭代停止, 得式 (9-53) 中的七参数：

$$
\hat{\theta}=\theta^{(l+1)}=\left(A_1^{(l+1)},A_2^{(l+1)},E_{a1}^{(l+1)},E_{a2}^{(l+1)},m^{(l+1)},n^{(l+1)},p^{(l+1)}\right)\tag{9-53}
$$

习　　题

[9-1]　写出描述催化分解反应的速率方程.

[9-2]　写出 B_{na} 和 C_nB 反应机理函数微分式的一阶、二阶导数.

[9-3]　在箭号上填入条件式, 使催化分解反应速率方程的导出过程成立.

$$
\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_1\left(1-\alpha\right)^m+k_2\alpha^n\left(1-\alpha\right)^p\Rightarrow\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k\left(1-\alpha\right)^m
$$

$$
\Downarrow
$$

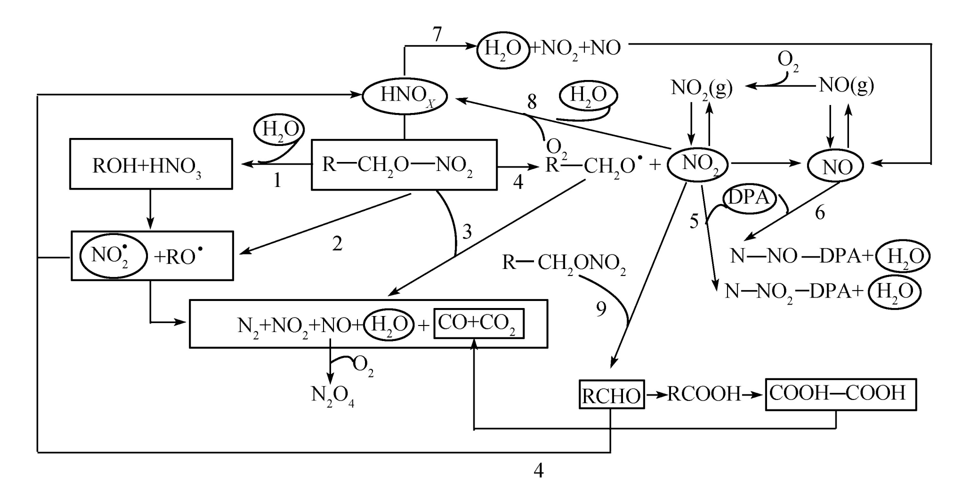
$$
\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_1\left(1-\alpha\right)+k_2\alpha\left(1-\alpha\right)\Rightarrow\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k\alpha\left(1-\alpha\right)
$$

$$
\Downarrow
$$

$$
\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\left(k_1+k_2\alpha\right)\left(1-\alpha\right)\equiv k\left(1-\alpha\right)
$$

[9-4]　写出展开函数 $\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)$ 前 5 项的积分 $\displaystyle\int_{T_0}^{T}\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 表达式.

[9-5]　根据单基发射药受热后发生的分解反应：



(1) 简述单基发射药的热解机理.

(2) 找出该自催化分解反应的催化剂.

第 10 章　热分解反应的诱导温度与诱导时间的关系

含能材料等温 DSC 试验所得的诱导时间 (t_{ind}) 与非等温 DSC 试验所得的诱导温度 (T_{ind}) 之间关系的研究, 一直是热分析工作者所关注的问题. Gimzewski[209] 研究了这个关系, 提出了关系式, 但该式涉及超越函数积分, 计算不很方便. Hu(胡荣祖) 等 [210] 给出了一个新关系式, 并用 3-硝基-1, 2, 4-三唑 -5-酮乙二胺盐 (ENTO) 放热分解反应的等温和非等温 DSC 试验结果证实该关系式的成立.

10.1　t_{ind}-T_{ind} 关系式的导出[210]

设描述放热分解反应转化率 (即已反应物质的分数) 随时间变化的动力学方程微分式为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \left\{A\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\right\}f(\alpha) \tag{10-1}$$

式中符号均为通常含义.

联立方程 (10-1) 和恒定加热速率方程 $T = T_0 + \beta t$, 得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{10-2}$$

式中, β 是恒定加热速率.

方程 (10-2) 左右端分别在 0 到 α_{ind}(T_{ind} 时已反应物质分数) 和 T_0 到 T_{ind} 间积分, 得

$$\begin{aligned}\frac{1}{A}\int_0^{\alpha_{\text{ind}}}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} &= \frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\\ &= \frac{1}{\beta}(T_{\text{ind}}-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right)\end{aligned} \tag{10-3}$$

对温度为 T_{iso} 的等温试验, 方程 (10-1) 可写为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right) \tag{10-4}$$

式 (10-4) 分离变量, 得

$$\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)\mathrm{d}t \tag{10-5}$$

方程 (10-5) 左右端分别在 0 到 α'_{ind}(t_{ind} 时已反应物质分数) 和 0 到 t_{ind} 间积分, 得

$$\frac{1}{A}\int_0^{\alpha'_{\mathrm{ind}}}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\exp\left(-\frac{E}{RT_{\mathrm{iso}}}\right)\int_0^{t_{\mathrm{ind}}}\mathrm{d}t=t_{\mathrm{ind}}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\mathrm{iso}}}\right) \tag{10-6}$$

表明上述积分上下限 0, α'_{ind}; 0, t_{ind}; 0, α_{ind}; T_0, T_{ind} 的等温和非等温 DSC 曲线如图 10-1 所示.

若下面三个假设成立：(a) 等温诱导期内的 α'_{ind} 值等于非等温诱导期内的 α_{ind} 值; (b) 等温和非等温实验具有相同的热分解机理函数 $f(\alpha)$; (c) 等温和非等温实验具有相同的气氛、压力和试样量, 则方程 (10-3) 和 (10-6) 的左端相等, 由此得

$$t_{\mathrm{ind}}=\frac{T_{\mathrm{ind}}-T_0}{\beta}\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{iso}}}-\frac{1}{T_{\mathrm{ind}}}\right)\right] \tag{10-7}$$

式 (10-7) 两边取对数, 得

$$\ln(t_{\mathrm{ind}})_i=B+\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{iso}}}\right)_i\qquad(i=1,2,\cdots,n) \tag{10-8}$$

其中

$$B=\left[\ln\left(\frac{T_{\mathrm{ind}}-T_0}{\beta}\right)-\frac{E}{RT_{\mathrm{ind}}}\right] \tag{10-9}$$

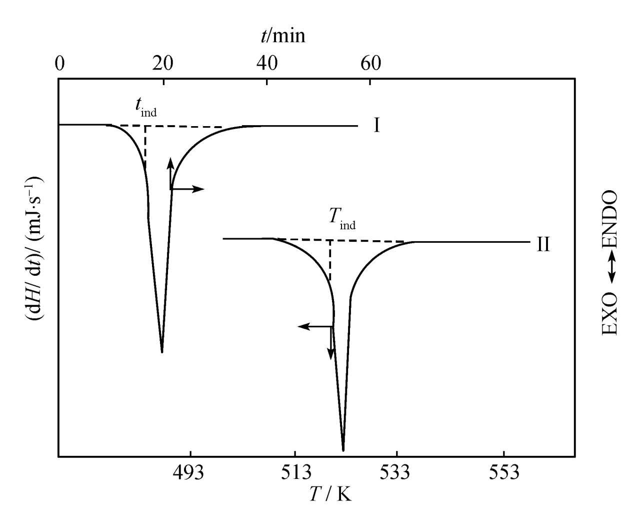


图 10-1　ENTO 热分解反应的典型等温和非等温 DSC 曲线

I.490.15K; II. 加热速率, 5K·min^{-1}

通过 $\ln t_{\mathrm{ind}}$ 对 $\dfrac{1}{T_{\mathrm{iso}}}$ 作图, 由直线斜率可知 E 值.

方程 (10-7) 或 (10-8) 即为含能材料放热分解反应的诱导温度与诱导时间的关系式.

10.2　$t_{\rm ind}$-$T_{\rm ind}$ 关系式成立的实验事实

方程 (10-7) 两边重排, 得

$$E=\frac{RT_{\rm iso}T_{\rm ind}}{T_{\rm ind}-T_{\rm iso}}\ln\left(\frac{\beta t_{\rm ind}}{T_{\rm ind}-T_0}\right) \tag{10-10}$$

若将等温实验得到的 $t_{\rm ind}$ 和 $T_{\rm iso}$ 值, 及非等温实验得到的 T_0、$T_{\rm ind}$ 和 β 值代入方程 (10-10), 则可得分解反应的 E 值.

联立方程 (10-9) 和等温条件下导出的方程 [172]

$$\ln(t_{\rm ind})_i=C+\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\rm iso}}\right) \tag{10-11}$$

得

$$\ln A=\ln\left[\frac{\beta G(\alpha)}{T_{\rm ind}-T_0}\right]+\frac{E}{RT_{\rm ind}} \tag{10-12}$$

其中

$$C=\ln[G(\alpha)]-\ln A \tag{10-13}$$

一旦从式 (10-8) 求得 E 值, 从非等温 DSC 实验求得 T_0、$T_{\rm ind}$ 和 β 值, 由逻辑选择法得到积分机理函数 $G(\alpha)$ 值, 则由式 (10-13) 可求得分解反应的指前因子值.

为了考察方程 (10-7) 是否成立, 我们用 ENTO 做了等温和非等温 DSC 试验, 所得结果列在图 10-1 和表 10-1 中. 表中 $\alpha'_{\rm ind}\approx\alpha_{\rm ind}, E_{\rm ind(iso)}\approx E_{\rm ind(non-iso)}$, $\left[\ln\left(\frac{T_{\rm ind}-T_0}{\beta}\right)-\frac{E_{\rm ind(iso)}}{RT_{\rm ind}}\right]\approx[\ln G(\alpha)-\ln A]$(即 $B\approx C$) 的实验事实证明, 胡荣祖和谢怡导出的方程 (10 - 7) 确实成立.

表 10-1　ENTO 热分解动力学参数的计算值

等温实验					非等温实验						方程 (10-9)	方程 (10-12)
$T_{\rm iso}$	$t_{\rm ind}$	$\alpha'_{\rm ind}$	$E_{\rm ind(iso)}$	r	β	$T_{\rm ind}$	$\alpha_{\rm ind}$	$E_{\rm ind(non-iso)}$	$r_{\rm ind}$	T_0	B	C
490.15	960	0.09	207.5	0.994	1.045	502.15	0.08	221.9	0.994	489.15	47.18	46.42
480.65	2940	0.09			2.014	510.55	0.09			507.15	48.36	
474.65	4500	0.08			5.071	519.15	0.08			509.45	47.42	
470.15	9070	0.08			10.95	524.15	0.08			516.65	47.99	
					20.60	533.45	0.09			518.15	47.08	

注: $T_{\rm iso}$ 为等温实验温度 (K); $t_{\rm ind}$ 为诱导时间 (s); $\alpha'_{\rm ind}$ 为非等温诱导期内的已反应物质分数; $E_{\rm ind(iso)}$ 为等温条件下, 通过方程 (10-8) 求得的活化能 (kJ·mol^{-1}); r 为线性相关系数; β 为恒定加热速率 (K·min^{-1}); $T_{\rm ind}$ 为诱导温度 (K); $\alpha'_{\rm ind}$ 为等温诱导期内的已反应物质分数; T_0 为 DSC 曲线离开基线的初始温度 (K); A 为指前因子 (s^{-1}); $E_{\rm ind(non\text{-}iso)}$ 为 Ozawa 法求得的活化能 (kJ·mol^{-1}).

10.3 $t_{\rm ind}$-$T_{\rm ind}$ 关系式预估材料安全储存期的实例

为了考察 $t_{\rm ind}$-$T_{\rm ind}$ 关系式能否用来预估材料的安全储存期, 胡荣祖及其合作者 [211] 用 Ref 火药做了等温和非等温 DSC 试验, 得到了如表 10-2 所示的结果.

表 10-2　Ref 火药的 DSC 试验结果

非等温试验			等温试验		25℃ 安全储存期
$\beta/(\rm K\cdot min^{-1})$	$T_0/\rm K$	$T_{\rm ind}/\rm K$	$T_{\rm iso}/\rm K$	$t_{\rm ind}/\rm min$	$t_{\rm ind}/\rm a$
11.6667	432.2	463.2	414.2	76	33

将表 10-2 原始数据代入方程 (10-10)、(10-9) 和 (10-8), 得 25℃ 时 Ref 火药的安全储存期为 33 年, 与长期加速老化试验结果：30°C 时 Ref 火药的安全储存期为 30 年, 有一定可比性, 说明方程 (10-7) 在一定程度上是可以用来粗略预估火药安全储存期的.

习　题

[10-1]　根据图 10-2 和图 10-3, 若：(1) 图 10-2 所示等温分解反应曲线用 $\dfrac{{\rm d}\alpha}{{\rm d}t}=Af(\alpha)\cdot\exp\left(-\dfrac{E}{RT_{\rm iso}}\right)$ 描述, 图 10-3 所示恒定升温速率下的分解反应用 $\dfrac{{\rm d}\alpha}{{\rm d}t}=Af(\alpha)\cdot\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\left[1+\dfrac{E}{RT}\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)\right]$ 描述; (2) 图中所示诱导时间 $t_{\rm ind}$ 内的分解深度 α_1 等于诱导温度 $T_{\rm ind}$ 内的分解深度 α_2; (3) 等温和非等温实验条件下具有相同的微分机理函数 $f(\alpha)$ 以及 E 和 A 值, 则诱导时间与诱导温度之间的关联式 $t_{\rm ind}=\dfrac{T_{\rm ind}-T_0}{\beta}\exp\left[\dfrac{E}{R}\left(\dfrac{1}{T_{\rm iso}}-\dfrac{1}{T_{\rm ind}}\right)\right]$ 成立, 试证明之.

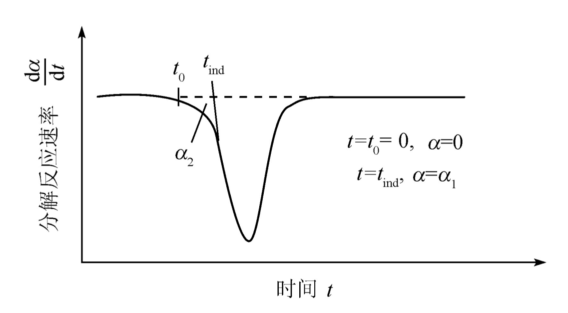


图 10-2　某物质在恒定温度 ($T_{\rm iso}$) 条件下进行的分解曲线

[10-2]　若 (a) 恒速升温速率下 ($T=T_0+\beta t$) 物质分解反应用 $\dfrac{{\rm d}\alpha}{{\rm d}t}=Af(\alpha)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$ 描

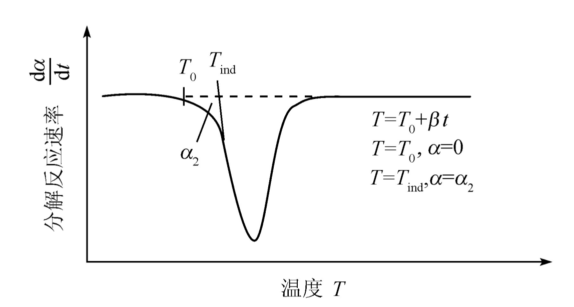


图 10-3　某物质在恒定升温速率 (β) 条件下 ($T = T_0 + \beta t$) 进行的分解曲线

述; (b) 温度积分用 F-K 近似: $\Lambda(T) = \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right) dT \approx \int_{0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right) dT = \frac{RT_{\text{ind}}^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right)$; (c) 等温 ($T_{\text{iso}}$) 试验热分解诱导期 ($t_{\text{ind}}$) 内的反应深度等于非等温诱导温度 ($T_{\text{ind}}$) 内的反应深度; (d) 等温和非等温实验在相同气氛、压力和试样量下进行; (e) 等温和非等温实验诱导期内进行的分解反应遵循的相同的机理函数 $f(\alpha)$, 则 t_{ind} 和 T_{ind} 间有关联式

$$t_{\text{ind}} = \frac{RT_{\text{ind}}^2}{\beta E} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{iso}}} - \frac{1}{T_{\text{ind}}}\right)\right]$$

试证明之.

[10-3]　根据 DNTF 的熔化过程 DSC 曲线 (图 10-4):

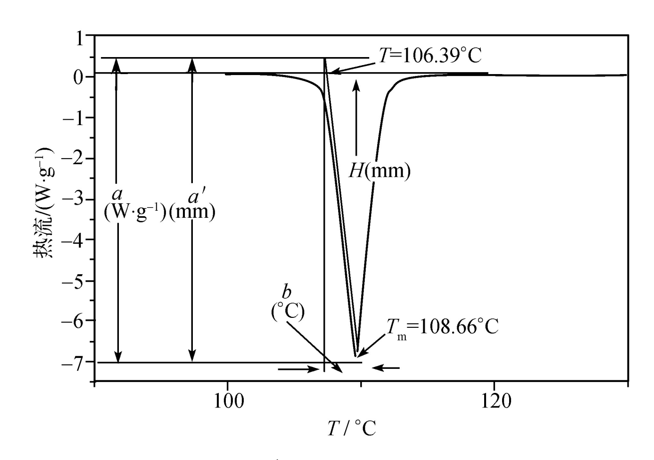


图 10-4　β =10℃·min^{-1} 时 DNTF 的熔化过程 DSC 曲线

(1) 计算熔化过程的终温 (T_{f});

(2) 确定熔化温度范围 ($T_{\text{e}} - T_{\text{f}}$).

[10-4] 试由 $\dfrac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = AH_0\left(1-\dfrac{H_t}{H_0}\right)^n\left[1+\dfrac{E}{RT_i}\left(1-\dfrac{T_0}{T_i}\right)\right]\exp\left(-\dfrac{E}{RT_i}\right)$ 导出计算 E、A、n 的正规方程.

[10-5] 试由 DSC 曲线左拐点温度 T_i, 对应反应深度 α_i, 峰顶温度 T_{p}, 对应反应深度 α_{p}, 反应遵循 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, $n\neq 1$, $G(\alpha)=\dfrac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 导出求 E 的数学表达式.

第 11 章　等温热分析曲线分析法

分析等温热分析曲线的目的在于确定给定条件下反应的 $G(\alpha)$, 求出 k、E、A.

11.1　$G(\alpha)$ 的推断

$G(\alpha)$ 的推断法有两种, 即约化时间图法和双对数 lnln 分析法. 下面扼要叙述之.

11.1.1　约化时间图法

Sharp 等 [212] 令

$$G(\alpha)=kt=\frac{G(\alpha)_{\alpha=0.5}}{G(\alpha)_{\alpha=1.0}}\left(\frac{t}{t_{0.5}}\right) \tag{11-1}$$

式中, $t_{0.5}$ 为到达 α=0.5 时所需的时间; $G(\alpha)_{\alpha=0.5}$ 和 $G(\alpha)_{\alpha=1.0}$ 分别为 α=0.5 和 1.0 时的 $G(\alpha)$ 值.

据此, 知：

$$G(\alpha)=D_1(\alpha)=\alpha^2=kt=0.2500(t/t_{0.5}) \tag{11-2}$$

$$G(\alpha)=D_2(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=kt=0.1534\,(t/t_{0.5}) \tag{11-3}$$

$$G(\alpha)=D_3(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt=0.0426\,(t/t_{0.5}) \tag{11-4}$$

$$G(\alpha)=D_4(\alpha)=\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3}=kt=0.0367\,(t/t_{0.5}) \tag{11-5}$$

$$G(\alpha)=R_2(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/2}]=kt=0.2929\,(t/t_{0.5}) \tag{11-6}$$

$$G(\alpha)=R_3(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]=kt=0.2063\,(t/t_{0.5}) \tag{11-7}$$

$$G(\alpha)=F_1(\alpha)=\ln(1-\alpha)=-kt=-0.6931\,(t/t_{0.5}) \tag{11-8}$$

$$G(\alpha)=A_2(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}=kt=0.8326\,(t/t_{0.5}) \tag{11-9}$$

$$G(\alpha)=A_3(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}=kt=0.8850\,(t/t_{0.5}) \tag{11-10}$$

按式 (11-2)~式 (11-10) 算得的不同 α 所对应的 $G(\alpha)$、$\lg G(\alpha)$ 和 $t/t_{0.5}$ 值分别示于表 11-1~表 11-3 中. 将按表 11-3 所列数据 $[\alpha_i,\, t_i/t_{0.5}(i=1,2,\cdots,l)]$ 作的 α-$t/t_{0.5}$ 关系曲线, 视作理论曲线. 将实验数据 $[\alpha_i,\, t_i/t_{0.5}(i=1,2,\cdots,l)]$ 作的 α-$t/t_{0.5}$

关系曲线, 视作实验曲线. 若实验曲线与理论曲线重叠, 或实验数据点全部落在同一理论曲线上, 则该理论曲线所对应的 $G(\alpha)$ 就是最概然的机理函数.

表 11-1 常用固体反应方程 $G(\alpha)$ 值 [212]

α	$G(\alpha)$								
	$D_1(\alpha)$	$D_2(\alpha)$	$D_3(\alpha)$	$D_4(\alpha)$	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$	$R_3(\alpha)$	$A_2(\alpha)$	$A_3(\alpha)$
0.0200	0.0004	0.0002	0.0000	0.0000	−0.0202	0.0101	0.0047	0.1421	0.2724
0.0400	0.0010	0.0008	0.0002	0.0002	−0.0408	0.0202	0.0135	0.2020	0.3443
0.0600	0.0036	0.0018	0.0004	0.0004	−0.0619	0.0305	0.0204	0.2487	0.3955
0.0800	0.0064	0.0033	0.0008	0.0007	−0.0834	0.0408	0.0274	0.2888	0.4369
0.1000	0.0100	0.0052	0.0012	0.0012	−0.1054	0.0513	0.0345	0.3246	0.4723
0.1200	0.0144	0.0075	0.0017	0.0017	−0.1278	0.0619	0.0417	0.3575	0.5037
0.1400	0.0196	0.0103	0.0024	0.0023	−0.1508	0.0726	0.0490	0.3884	0.5323
0.1600	0.0256	0.0135	0.0032	0.0031	−0.1744	0.0835	0.0565	0.4176	0.5587
0.1800	0.0324	0.0103	0.0041	0.0039	−0.1985	0.0945	0.0640	0.4455	0.5833
0.2000	0.0400	0.0215	0.0051	0.0049	−0.2231	0.1056	0.0717	0.4724	0.6065
0.2200	0.0484	0.0262	0.0063	0.0060	−0.2485	0.1168	0.0795	0.4985	0.6287
0.2400	0.0536	0.0314	0.0076	0.0072	−0.2744	0.1282	0.0874	0.5239	0.6499
0.2600	0.0676	0.0372	0.0091	0.0085	−0.3011	0.1398	0.0955	0.5487	0.6703
0.2800	0.0784	0.0435	0.0108	0.0100	−0.3285	0.1515	0.1037	0.5732	0.6900
0.3000	0.0900	0.0503	0.0326	0.0116	−0.3567	0.1633	0.1121	0.5972	0.7092
0.3200	0.1024	0.0577	0.0346	0.0134	−0.3857	0.1754	0.1204	0.6210	0.7279
0.3400	0.1156	0.0658	0.0157	0.0153	−0.4155	0.1876	0.1293	0.6446	0.7462
0.3600	0.1296	0.0744	0.0191	0.0173	−0.4463	0.2000	0.1382	0.6680	0.7642
0.3800	0.1444	0.0836	0.0217	0.0196	−0.4780	0.2126	0.1743	0.6914	0.7819
0.4000	0.1600	0.0935	0.0245	0.0220	−0.5108	0.2254	0.1566	0.7147	0.7994
0.4200	0.1764	0.1041	0.0276	0.0245	−0.5447	0.2384	0.1660	0.7381	0.8167
0.4400	0.1936	0.1153	0.0309	0.0273	−0.5798	0.2517	0.1757	0.7615	0.8339
0.4600	0.2116	0.1273	0.0345	0.0302	−0.6162	0.2652	0.1857	0.7850	0.8510
0.4800	0.2304	0.1400	0.0384	0.0334	−0.6539	0.2789	0.1959	0.8087	0.8680
0.5000	0.2500	0.1534	0.0426	0.0367	−0.6931	0.2929	0.2063	0.8326	0.8850
0.5200	0.2304	0.1677	0.0471	0.0403	−0.7340	0.3072	0.2170	0.8567	0.9020
0.5400	0.2916	0.1828	0.0520	0.0441	−0.7765	0.3218	0.2281	0.8812	0.9191
0.5600	0.3136	0.1988	0.0573	0.0482	−0.8210	0.3367	0.2394	0.9061	0.9364
0.5800	0.3364	0.2156	0.0631	0.0525	−0.8675	0.3519	0.2511	0.9314	0.9537

续表

α	$G(\alpha)$								
	$D_1(\alpha)$	$D_2(\alpha)$	$D_3(\alpha)$	$D_4(\alpha)$	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$	$R_3(\alpha)$	$A_2(\alpha)$	$A_3(\alpha)$
0.6000	0.3600	0.2335	0.0693	0.0571	−0.9163	0.3675	0.2632	0.9572	0.9713
0.6200	0.3844	0.2523	0.0760	0.0620	−0.9676	0.3836	0.2787	0.9837	0.9891
0.6400	0.4096	0.2722	0.0833	0.0673	−1.0217	0.4000	0.2886	1.0108	1.0072
0.6600	0.4356	0.2932	0.0912	0.0729	−1.0788	0.4169	0.3020	1.0387	1.0256
0.6800	0.4624	0.3154	0.0999	0.0788	−1.1394	0.4343	0.3160	1.0474	1.0445
0.7000	0.4900	0.3388	0.1093	0.0852	−1.2040	0.4523	0.3306	1.0973	1.0638
0.7200	0.5184	0.3636	0.1196	0.0920	−1.2730	0.4708	0.3458	1.1283	1.0838
0.7400	0.5476	0.3898	0.1309	0.0993	−1.3471	0.4901	0.3617	1.1606	1.1044
0.7600	0.5776	0.4175	0.1433	0.1071	−1.4271	0.5101	0.3786	1.1946	1.1259
0.7800	0.6084	0.4469	0.1571	0.1156	−1.5141	0.5310	0.3963	1.2305	1.1483
0.8000	0.6400	0.4781	0.1724	0.1247	−1.6094	0.5528	0.4152	1.2686	1.1719
0.8200	0.6724	0.5113	0.1896	0.1345	−1.7184	0.5757	0.4354	1.3095	1.1969
0.8400	0.7056	0.5468	0.2090	0.1453	−1.8326	0.6000	0.4571	1.3537	1.2237
0.8600	0.7396	0.5847	0.2311	0.1570	−1.9661	0.6258	0.4808	1.4022	1.2528
0.8800	0.7744	0.6256	0.2568	0.1700	−2.1203	0.6536	0.5048	1.4561	1.2847
0.9000	0.8100	0.6697	0.2871	0.1846	−2.3026	0.6838	0.5358	1.5174	1.3205
0.9200	0.8464	0.7179	0.3239	0.2010	−2.5257	0.7172	0.5691	1.5891	1.3618
0.9400	0.8836	0.7712	0.3703	0.2201	−2.8134	0.7551	0.6085	1.6773	1.4117
0.9600	0.9216	0.8312	0.4330	0.2430	−3.2189	0.8000	0.6580	1.7941	1.4765
0.9800	0.9604	0.9018	0.5308	0.2730	−3.9120	0.8586	0.7286	1.9779	1.5757
0.9900	0.9801	0.9439	0.6155	0.2936	−4.6052	0.9000	0.7846	2.1460	1.6637

表 11-2　常用固体反应方程的 lg$G(\alpha)$ 值 [212]

α	lg$G(\alpha)$								
	$D_1(\alpha)$	$D_2(\alpha)$	$D_3(\alpha)$	$D_4(\alpha)$	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$	$R_3(\alpha)$	$A_2(\alpha)$	$A_3(\alpha)$
5	−2.602 06	−2.735 86	−3.541 54	−3.546 47	−1.289 94	−1.596 53	−1.770 77	−0.644 970	−0.429 980
10	−2.000 0	−2.286 04	−2.924 09	−2.934 20	−0.997 322	−1.289 74	−1.462 05	−0.488 661	−0.325 774
15	−1.647 82	−1.925 96	−2.555 86	−2.571 40	−0.789 096	−1.107 65	−1.277 93	−0.394 548	−0.263 032
20	−1.397 94	−1.669 86	−2.289 18	−2.310 44	−0.651 416	−0.976 448	−1.144 59	−0.325 708	−0.217 139
25	−1.204 12	−1.465 49	−2.077 73	−2.105 05	−0.541 087	−0.872 998	−1.038 87	−0.270 544	−0.180 362
30	−1.045 76	−1.298 19	−1.900 82	−1.934 55	−0.442 727	−0.786 908	−0.950 410	−0.223 864	−0.149 242
35	−0.911 864	−1.154 96	−1.747 34	−1.787 91	−0.365 742	−0.712 704	−0.873 671	−0.182 871	−0.121 914
40	−0.795 880	−1.029 17	−1.610 60	−1.658 47	−0.291 727	−0.647 040	−0.805 299	−0.145 864	−0.097 242
45	−0.693 575	−0.9165 34	−1.486 19	−1.541 93	−0.223 417	−0.587 741	−0.743 093	−0.111 709	−0.074 472
50	−0.602 060	−0.814 100	−1.371 00	−1.435 26	−0.159 175	−0.532 291	−0.685 502	−0.079 587	−0.053 058
55	−0.519 275	−0.719 714	−1.262 72	−1.336 27	−0.097 721	−0.482 567	−0.631 359	−0.048 860	−0.032 574
60	−0.443 697	−0.631 743	−1.159 45	−1.243 24	−0.037 967	−0.434 690	−0.579 725	−0.018 983	−0.012 656
65	−0.374 173	−0.548 886	1.059 56	−1.154 76	−0.021 116	−0.388 923	−0.529 780	−0.010 558	−0.007 039
70	−0.309 804	−0.470 046	−0.961 481	−1.069 60	0.080 617	−0.344 595	−0.480 740	0.040 380	0.026 872
75	−0.249 877	−0.394 236	−0.863 504	−0.986 532	0.141 855	−0.301 030	−0.431 752	0.070 928	0.047 285
80	−0.193 820	−0.320 470	−0.763 493	−0.904 233	0.206 674	−0.257 443	−0.381 746	0.163 337	0.068 891
85	−0.141 162	−0.247 620	−0.658 266	−0.820 958	0.278 095	−0.212 751	−0.329 132	0.137 047	0.092 698
90	−0.091 515	−0.174 092	−0.541 928	−0.733 871	0.362 216	−0.165 089	−0.270 964	0.181 108	0.120 739
95	−0.044 553	−0.096 794	−0.399 120	−0.636 490	0.476 503	−0.109 918	−0.199 560	0.238 251	0.158 834
99	−0.008 730	−0.025 052	−0.210 752	−0.532 268	0.663 746	−0.045 757	−0.105 376	0.331 623	0.221 082

表 11-3 常用固体反应方程的 α 及其对应的 $t/t_{0.5}$ 值 [212]

α	$t/t_{0.5}$								
	$D_1(\alpha)$	$D_2(\alpha)$	$D_3(\alpha)$	$D_4(\alpha)$	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$	$R_3(\alpha)$	$A_2(\alpha)$	$A_3(\alpha)$
0.1	0.040	0.033	0.028	0.032	0.152	0.174	0.165	0.390	0.533
0.2	0.160	0.140	0.121	0.135	0.322	0.362	0.349	0.567	0.685
0.3	0.360	0.328	0.295	0.324	0.515	0.556	0.544	0.717	0.801
0.4	0.640	0.609	0.576	0.595	0.737	0.768	0.762	0.858	0.903
0.5	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.6	1.440	1.521	1.628	1.541	1.322	1.253	1.277	1.150	1.097
0.7	1.960	2.207	2.568	2.297	1.737	1.543	1.607	1.318	1.198
0.8	2.560	3.115	4.051	3.378	2.322	1.887	2.614	1.524	1.322
0.9	3.240	4.363	6.747	5.028	3.322	2.334	2.602	1.822	1.492

11.1.2 lnln分析法 [213]

lnln 分析法推断 $G(\alpha)$ 的判据是 Avrami-Erofeev 图的直线斜率 n.

它由 Avrami-Erofeev 方程

$$1-\alpha=\mathrm{e}^{-k\,t^{n}} \tag{11-11}$$

知

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]=n\ln t+\lg k \tag{11-12}$$

通过作 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln t$ 图, 从直线斜率得到的一些固体反应动力学函数的 n 值列在表 11-4 中. 据此 n 值推断最概然 $G(\alpha)$.

表11-4 常用的固体反应方程 [213]

函数	积分式	微分式	n
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=(1/2)k\alpha^{-1}$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\dfrac{3}{2}k[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	0.54
$D_4(\alpha)$	$\left(1-\dfrac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3}=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\dfrac{3}{2}[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	0.57
$F_1(\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k(1-\alpha)$	1.00
$R_2(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2}=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=2k(1-\alpha)^{1/2}$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=3k(1-\alpha)^{2/3}$	1.07
$A_2(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=2k[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}(1-\alpha)$	2.00
$A_3(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}=kt$	$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=3k[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}(1-\alpha)$	3.00

11.2　求　　k

对 Prout-Tompkins 方程

$$\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)=kt+C \tag{11-13}$$

$$\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)=k\lg t+C \tag{11-14}$$

可通过 $\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$-$t$(或 $\lg t$) 关系图, 由直线斜率求 k.

对 Avrami-Erofeev 方程 (11-11) 和 (11-12), 可由 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln t$ 的直线关系, 从斜率得 n, 截距得 k.

一维扩散反应方程表达式：

(i) 抛物线定律表达式

$$\alpha^2=kt^{\frac{1}{2}} \tag{11-15}$$

即

$$\lg\alpha=\lg k+\frac{1}{2}\lg t \tag{11-16}$$

(ii) 对数定律表达式

$$a=k_1\lg(k_2t+k_3) \tag{11-17}$$

(iii) 线性定律表达式

$$\alpha=k_1t+k_2 \tag{11-18}$$

二维扩散反应过程表达式：

$$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=kt \tag{11-19}$$

三维扩散反应过程表达式：

Jander 方程

$$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2=kt \tag{11-20}$$

Ginstling-Moriya 方程

$$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3}=kt \tag{11-21}$$

中的 k 值, 可通过方程 (11-16)、方程 (11-18)～ 方程 (11-21) 的左边项分别与 t 的直线关系, 从各自的斜率获得. 方程 (11-17) 中的 k_1、k_2、k_3, 由实验数据：α_i, $t_i\,(i=1,2,\cdots,l)$ 代入方程 (11-17), 解正规方程组得到.

对加速相界定律表达式：

$$\alpha=kt^n \tag{11-22}$$

$$\alpha=k(t+t_0)^n \tag{11-23}$$

和

$$\alpha = k + k\mathrm{e}^{k't} \tag{11-24}$$

式中, t_0 为时间标度的微小校正值.

通过将上述三式两边分别对 α 和 t 求导, 并将原式代入, 分别得

$$\alpha = \frac{1}{n} + \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{11-25}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = n\,k^{\frac{1}{n}}\ \alpha^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \tag{11-26}$$

和

$$\alpha = \frac{1}{k'}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} + k \tag{11-27}$$

式 (11-22) 和式 (11-26) 写成对数形式

$$\lg\alpha = n\lg t + \lg k \tag{11-28}$$

和

$$\lg\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\lg\alpha + \left(\lg n + \frac{1}{n}\lg k\right) \tag{11-29}$$

作 α-$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ 或 $\lg\alpha$-$\lg t$,$\lg\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$-$\lg\alpha$ 关系图, 从直线斜率求 n、k', 截距求 k.

对降速期的 Mampel 中间态定律：

$$1 - (1-\alpha)^{1/n} = kt + b \tag{11-30}$$

两边微分, 整理后得

$$-\frac{\mathrm{d}(1-\alpha)}{\mathrm{d}t} = k\,n(1-\alpha)^{1-\frac{1}{n}} \tag{11-31}$$

$$\lg\left[\frac{-\mathrm{d}(1-\alpha)}{\mathrm{d}t}\right] = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\lg(1-\alpha) + \lg kn \tag{11-32}$$

作 $\lg\left[\frac{-\mathrm{d}(1-\alpha)}{\mathrm{d}t}\right]$-$\lg(1-\alpha)$ 关系图, 由直线斜率求 n, 截距求 k.

若式 (11-30) 中 $n = \frac{1}{3}$, b =0, 则得 Mampel 方程

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt \tag{11-33}$$

据此知

$$\alpha = 1 - (1-kt)^3 \tag{11-34}$$

展开式 (11-34), 并两边微分, 整理后得微分形式动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = 3k(kt-1)^2 \tag{11-35}$$

对降速期的一级降速定律：

$$1-\alpha = k'\mathrm{e}^{-kt} \tag{11-36}$$

同理可得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k'k\mathrm{e}^{-kt} = (1-\alpha)k \tag{11-37}$$

和

$$\ln(1-\alpha) = -kt + \ln k' \tag{11-38}$$

由 $\ln(1-\alpha)$-t' 或 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$-$(1-\alpha)$ 关系图, 从直线斜率求 k, 截距得 k'.

对普适动力学方程：

$$\alpha = kt^n + k' \tag{11-39}$$

$$1-\alpha = (1-kt)^n \tag{11-40}$$

和

$$\alpha = k + k'\mathrm{e}^{n\,t} \tag{11-41}$$

则由上述三式两边分别对 α 和 t 求导, 并将原方程代入, 得

$$\alpha = \frac{1}{n}t\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} + k' \tag{11-42}$$

$$\frac{1-\alpha}{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t} = \frac{1}{nk} - \frac{t}{n} \tag{11-43}$$

和

$$\alpha = \frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} + k \tag{11-44}$$

作 α-$t\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$、$\dfrac{1-\alpha}{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}$-$t$ 和 α-$\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ 关系图, 由直线斜率求 n, 截距得 k' 和 k.

对 Avrami 方程 [214,215]

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(k_{\mathrm{A}}t)^n\right] \tag{11-45}$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln k_{\mathrm{A}} + n\ln t \tag{11-46}$$

其中

$$\alpha = \frac{\int_0^t \frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t}{\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t} \tag{11-47}$$

由 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln t$ 直线关系的斜率得 n, 截距求 k_A.

对 Tobin 方程 [216~218]

$$\alpha = \frac{(k_T t)^n}{1+(k_T t)^n} \tag{11-48}$$

$$[\ln\alpha - \ln(1-\alpha)] = n\ln k_T + n\ln t \tag{11-49}$$

由 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln t$ 直线关系的斜率求 n, 截距得 k_T.

11.3 求 E、A

将各等温下的 k 值数据：T_i, $k_i(i=1,2,\cdots,l)$ 代入 Arrhenius 方程

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{11-50}$$

由 $\ln k$-$\frac{1}{T}$ 直线关系, 从斜率求 E, 截距得 A.

11.4 T-t 关系式

11.4.1 Berthelot 方程 [219,220]

α 随 t 变化的等温微分动力学方程为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) \tag{11-51}$$

式 (11-51) 分离变量并积分, 得

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \int_0^t k\mathrm{d}t = kt \tag{11-52}$$

其中 $G(\alpha)$ 与 $f(\alpha)$ 的关系为

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} \tag{11-53}$$

T 与 k 的关系用 Arrhenius 方程描述

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{11-54}$$

若不同温度下达到同一反应深度的 $G(\alpha)$ 形式不变, 则由方程 (11-47) 知

$$G(\alpha) = k_{T+md}t_{T+md} = k_T t_T \tag{11-55}$$

和

$$\frac{k_{T+md}}{k_T} = r_d^m = \frac{t_T}{t_{T+md}} \tag{11-56}$$

式中, T 为试验温度; m 为试验温度点的间隔数; d 为试验温度以等差级数排列的公差; r_d 为温度间隔 d 时的反应速率的温度系数; k_T 为试验温度 T 时的反应速率常数; k_{T+md} 为试验温度为 $T+md$ 时的反应速率常数.

由方程 (11-56) 知

$$t_T = t_{T+md}r_d^m = t_{T+md}r_d^{\frac{T_m-T}{d}} \tag{11-57}$$

其中 $T_m = T + md$.

方程 (11-57) 两边取对数, 即得计算寿命的 Berthelot 方程

$$\lg t_T = a + bT \tag{11-58}$$

其中

$$a = \lg t_{T+md} + \frac{T_m}{d}\lg T_d$$

$$b = -\frac{1}{d}\lg r_d$$

11.4.2　Semenov 方程 [221a]

由方程 (11-54) 和 (11-55) 知

$$t_T = \frac{G(\alpha)}{A}\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{11-59}$$

方程 (11-59) 两边取对数, 得

$$\ln t_T = a' + \frac{b'}{T} \tag{11-60}$$

即

$$t_T = \exp\left(a' + \frac{b'}{T}\right) \tag{11-61}$$

其中

$$a' = \ln G(\alpha) - \ln A, \qquad b' = E/R$$

对于 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, $n=1$ 的反应, 由方程 (11-52) 和 (11-61) 知

$$t=10^B\exp\left\{\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right]+\frac{b'}{T}\right\} \tag{11-62}$$

其中

$$10^B=\exp(-\ln A)$$

方程 (11-62) 即为 T、α 和 t 三者的关系式.

若 $A\gg G(\alpha)$, 则方程 (11-60) 有

$$\ln t_T=\frac{E}{RT}-\ln A=\frac{b'}{T}-a'' \tag{11-63}$$

其中 $a''=\ln A$.

方程 (11-63) 称计算寿命的 Semenov 式或 Arrhenius 式.

11.4.3　求 T、α 和 t 关系式中的常数

方程 (11-62) 两边取对数, 得

$$\ln t=B\cdot\ln 10+\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right]+\frac{b'}{T} \tag{11-64}$$

令 $Y=\ln t-\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right]$, $Z=1/T$, 则

$$Y=B\ln 10+b'Z$$

若测得 t、T、$(1-\alpha)$ 的一组数据：t_i,T_i, $(1-\alpha_i)(i=1,2,\cdots,N)$ 共 N 个数据点, 则可算出相应的 Y_i,Z_i.

$$Y_i=\ln t_i-\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right]$$

$$Z_i=1/T_i\quad(i=1,2,\cdots,N)$$

为了求出 B、b', 可考虑如下评价函数的最小值,

$$\Omega=\sum_{i=1}^{N}(Y_i-B\ln 10-b'Z_i)^2 \tag{11-65}$$

由 $\dfrac{\partial\Omega}{\partial B}=0$ 和 $\dfrac{\partial\Omega}{\partial b'}=0$, 得正规方程组：

$$\left\{\begin{aligned}&N\cdot(B\ln 10)+\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)b'=\sum_{i=1}^{N}Y_i\\&\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)(B\cdot\ln 10)+\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i^2\right)b'=\sum_{i=1}^{N}Y_iZ_i\end{aligned}\right. \tag{11-66}$$

由此解得

$$B=\frac{\left(\sum_{i=1}^{N}Y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i^2\right)-\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N}Y_iZ_i\right)}{\left(N\cdot\sum_{i=1}^{N}Z_i^2\right)-\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)^2\cdot\ln 10} \tag{11-67}$$

$$b'=\frac{\left(N\cdot\sum_{i=1}^{N}Y_iZ_i\right)-\left(\sum_{i=1}^{N}Y_i\cdot\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)}{\left(N\cdot\sum_{i=1}^{N}Z_i^2\right)-\left(\sum_{i=1}^{N}Z_i\right)^2} \tag{11-68}$$

11.5　求 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$

先将等温热分析法所得的 E、A 值代入方程 (11-69), 得各实验温度下的 $k(\mathrm{s}^{-1})$ 值, 即

$$\ln k=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{11-69}$$

再将 k 代入方程 (11-70), 得各实验温度下的活化自由能值 ($\Delta G^{\neq}$, $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$), 即

$$\Delta G^{\neq}=RT\ln\frac{RT}{Nhk}=RT\ln\frac{R_0T}{Nhk} \tag{11-70}$$

式中, T 为实验温度 (K); R 为摩尔气体常量 ($8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$); 对数项内 $R_0=8.314\times10^7\mathrm{erg\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$; N 为 Avogadro 常量 ($6.024\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$); h 为 Planck 常量 ($6.626\times10^{-27}\mathrm{erg\cdot s}$ 或 $6.625\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$).

最后, 由 Eyring 方程 (11-71) 或 (11-72), 作 $\ln\frac{k}{T}$-$\frac{1}{T}$ 或 $\ln\left(\frac{kh}{k_\mathrm{B}T}\right)$-$\frac{1}{T}$ 图, 由直线斜率求活化焓 ($\Delta H^{\neq}$, $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$), 由截距得活化熵 ($\Delta S^{\neq}$, $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$).

$$\ln\frac{k}{T}=\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}+\ln\frac{k_\mathrm{B}}{h}\right)-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \tag{11-71}$$

$$\ln\left(\frac{kh}{k_\mathrm{B}T}\right)=\frac{\Delta S^{\neq}}{R}-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \tag{11-72}$$

式中, k_B 为 Boltzmann 常量 ($1.3807\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$).

若 E、A 值来自非等温法, 则各特征温度 (T_pdo、T_e、T_i、T_pd) 的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$ 可通过热力学关系式 (11-73)、(11-74) 和 (11-75) 算得

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\nu\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \tag{11-73}$$

$$\Delta H = E - RT \tag{11-74}$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \tag{11-75}$$

11.6 结晶过程热分析曲线分析法

由结晶度定义

$$\alpha = \frac{\int_0^t \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t}{\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t} \tag{11-76}$$

和等温结晶过程服从 Avrami-Erofeev 方程

$$1 - \alpha = \mathrm{e}^{-kt^n} \tag{11-11}$$

知

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n\ln t \tag{11-12}$$

式中, α 为结晶度; k 为等温结晶速率常数; n 为与成核机理及结晶生长方式有关的 Avrami-Erofeev 指数.

据此, 由 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln t$ 的直线关系, 从斜率求 n, 从截距求得 k, 从表 6-10 和表 11-4 查找与此 n 值对应的 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$, 并视该函数为描述该结晶过程的最概然机理函数.

对半结晶度, $\alpha = 0.5$, 由

$$\alpha = \frac{1}{2} = 1 - \exp(-kt^n_{\alpha=0.5}) \tag{11-77}$$

得半结晶时间

$$t_{\alpha=0.5} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{11-78}$$

由

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \tag{11-79}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \exp(-kt^n)\cdot kn\cdot t^{n-1} = kn\exp(-kt^n)\cdot t^{n-1} \tag{11-80}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} &= kn\exp(-kt^n)\cdot(-knt^{n-1})\cdot t^{n-1} + kn(n-1)\cdot\exp(-kt^n)\cdot t^{n-2}\\ &= -k^2n^2\exp(-kt^n)\cdot t^{2n-2} + kn(n-1)\cdot\exp(-kt^n)\cdot t^{n-2}\end{aligned} \tag{11-81}$$

从 $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}=0$, 得最大结晶时间

$$t_{\max}=\left[\frac{n-1}{kn}\right]^{\frac{1}{n}} \tag{11-82}$$

$t_{\alpha=0.5}$ 和 $t_{\max}$ 的定义, 如图 11-1 所示.

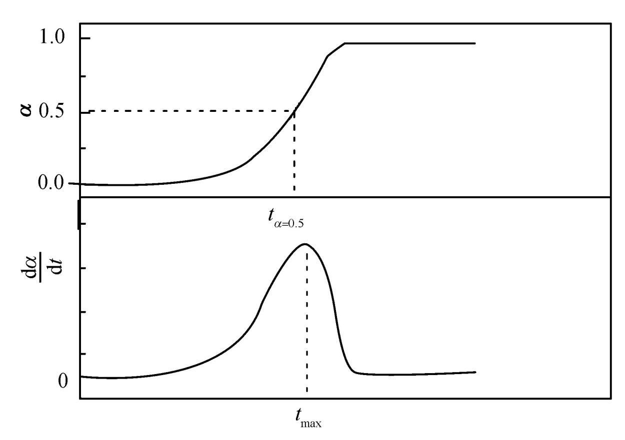


图 11-1　定义 $t_{\alpha=0.5}$ 和 $t_{\max}$ 的 α-t 曲线和 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$-$t$ 曲线示意图

若将方程 (11-12) 所得的数据：T_i, k_i $(i=1,2,\cdots,L)$, 代入 Arrhenius 方程

$$k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2-5}$$

系列等温 DSC 曲线数据：$T_i, t_{\alpha=0.5}$ 或 T_i , $t_{\max}(i=1,2,\cdots,L)$, 代入 Semenov 方程

$$\ln t_{\alpha=0.5\,或\,\max}=\frac{E}{RT}-\ln A \tag{11-83}$$

系列等温 DSC 曲线数据：t_i, $T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,L)$, 代入非线性等转化率积分法方程

$$\left|\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq 1}^{L}\frac{t_i\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{t_j\exp\left(-\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-L(L-1)\right|=\min \tag{11-84}$$

则得相应的 E、A 和 E_α 值.

E_α 值用于绘制如图 11-2 所示的 E_α-α 关系曲线和核实由方程 (2-5) 和 (11-83) 所得的 E 值.

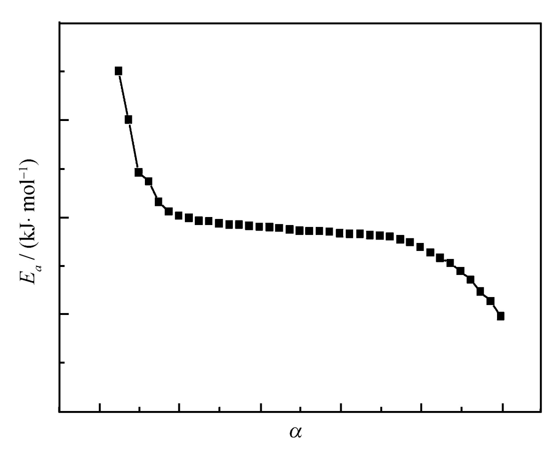


图 11-2 E_α-α 关系曲线

由线性降温速率方程

$$T = T_0 - \beta t \tag{11-85}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -\beta \tag{11-86}$$

和描述非等温结晶过程的 Ozawa 公式

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right] \tag{11-87}$$

知

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k_0(T) - m\ln\beta \tag{11-88}$$

给定 T 时, $\ln[-\ln(1-\alpha)]$-$\ln\beta$ 关系为一直线, 由此可从斜率求 m, 从截距得 $k_0(T)$.

由

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} &= \exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\cdot\left(-\frac{1}{\beta^m}\right)\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \quad \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -\beta\right)\\ &= \frac{1}{\beta^m}\exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\cdot(-\beta)\\ &= \frac{-1}{\beta^{m-1}}\exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\cdot\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\end{aligned} \tag{11-89}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} = &\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\cdot\left(\frac{-1}{\beta^{m-1}}\right)\cdot\exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\cdot\left(-\frac{1}{\beta^m}\right)\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\\ &+\frac{-1}{\beta^{m-1}}\cdot\exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\cdot\frac{\mathrm{d}^2k_0(T)}{\mathrm{d}T^2}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\\ =&\left(\frac{1}{\beta^{m-1}}\right)^2\cdot\left(\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\right)^2\cdot\exp\left[-\frac{k_0(T)}{\beta^m}\right]\\ &+\frac{-1}{\beta^{m-2}}\exp\left(\frac{1}{\beta^m}\right)\cdot\frac{\mathrm{d}^2k_0(T)}{\mathrm{d}T^2}\end{aligned} \tag{11-90}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2}=0$$

得

$$\frac{1}{\beta^m}\left(\frac{\mathrm{d}k_0(T)}{\mathrm{d}T}\right)^2=\frac{\mathrm{d}^2k_0(T)}{\mathrm{d}T^2} \tag{11-91}$$

式中, $\alpha(T)=\int_0^T\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T\Big/\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}T$; $k_0(T)$ 为非等温结晶速率常数; β 为线性降温速率; m 为与成核机理及结晶生长方式有关的 Ozawa 指数.

若等温和非等温实验具有相同的结晶机理, 则可由方程 (11-12) 和 (11-88) 联立, 得

$$\ln k+n\ln t=\ln k_0(T)-m\ln\beta \tag{11-92}$$

$$\ln\beta=\frac{1}{m}(-\ln k+\ln k_0(T)-n\ln t)=\ln\left[\frac{k_0(T)}{k}\right]^{\frac{1}{m}}-\frac{n}{m}\ln t=\ln F(T)-a\ln t \tag{11-93}$$

其中

$$F(T)=\left[\frac{k_0(T)}{k}\right]^{\frac{1}{m}}$$

$$a=\frac{n}{m}$$

由 T 时 $\ln\beta_i$-$\ln t_i$ 的直线关系, 从斜率得 a, 从截距求得 $F(T)$.

将式 (11-12) 求得的 n、k 值和式 (11-93) 算得的 a、$F(T)$ 值, 代入方程

$$m=n/a \tag{11-94}$$

$$k_0(T)=k[F(T)]^m \tag{11-95}$$

得式 (11-87) 中的 m 和 $k_0(T)$ 值. 将式 (11-88) 求得的 m、$k_0(T)$ 和式 (11-93) 求得的 a 和 $F(T)$ 值, 代入方程 (11-94) 和 (11-95), 得式 (11-12) 中的 n 和 k 值.

通过第 4、5、8 章叙述的非模型函数法 (等转化率法):

Kissinger 方程

$$\ln\left(\frac{\beta_\mathrm{i}}{T_{\mathrm{P}_i}^2}\right)=\ln\left(\frac{A_\mathrm{k}R}{E_\mathrm{k}}\right)-\frac{E_\mathrm{k}}{R}\frac{1}{T_{\mathrm{P}_i}} \tag{5-5}$$

FWO 方程

$$\lg\beta_i=\lg\left[\frac{AE_\mathrm{o}}{RG(\alpha)}\right]=2.315-0.4567\frac{E_\mathrm{o}}{RT} \tag{4-18}$$

非线性等转化率微分法方程:

$$\varOmega_{1\mathrm{D}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq i}^{L}\frac{\beta_i\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_j\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-L(L-1)\right| \tag{8-3}$$

非线性等转化率积分法方程：

$$\varOmega_{1\mathrm{I}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq i}^{L}\frac{\beta_j I(E_\alpha,T_{\alpha,i})}{\beta_i I(E_\alpha,T_{\alpha,j})}-L(L-1)\right| \tag{8-13}$$

$$\varOmega_{2\mathrm{I}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq i}^{L}\frac{\beta_j(T_i-T_{0,i})\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_i(T_j-T_{0,j})\exp\left(\dfrac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}-L(L-1)\right| \tag{8-16}$$

$$\varOmega_{\mathrm{M1}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq i}^{L}\frac{\beta_j J[E_\alpha,T_i(t_\alpha)]}{\beta_i J[E_\alpha,T_j(t_\alpha)]}-L(L-1)\right| \tag{8-24}$$

$$\varOmega_{\mathrm{M3}}(E_\alpha)=\min\sum_{i=1}^{L}\sum_{j\neq i}^{L}\frac{J[E_\alpha,T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha,T_j(t_\alpha)]} \tag{8-26}$$

得非等温结晶过程动力学参数 E_{k}、A_{k}、E_{o} 及 E_α.

11.7 用温度–至爆时间关系估算热爆炸临界温度的数值方法 [221(b)]

11.7.1 原理

由实验可得到含能材料热爆炸温度 T(℃) 和对应时间 t(s) 的一组数据

$$\left.\begin{array}{l}T_1,T_2,\cdots,T_{\mathrm{N}}\\ t_1,t_2,\cdots,t_n\quad(n\geqslant4)\end{array}\right\} \tag{11-96}$$

温度 T 作为时间 t 的函数 $T(t)$ 可利用数值微分方法计算出对应的导数 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$, 令 $x=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$, 则可得到温度 T 和对应导数 x 的一组数据

$$\left.\begin{array}{l}T_1,T_2,\cdots,T_N\\ x_1,x_2,\cdots,x_n\end{array}\right\} \tag{11-97}$$

然后把 T 作为 x 的函数, 利用函数 $T(x)$ 的麦克劳林 (Maclaurin) 展开式并取前四项可得到

$$T(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 \tag{11-98}$$

将数据式 (11-97) 代入式 (11-98), 利用最小平方逼近方法可计算出系数 a、b、c、d 的值, 其中 a 就是含能材料的热爆炸临界温度.

11.7.2　导数 $x(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)$ 的计算

1. 样条函数方法

设函数 $T(t)$ 在数据点 (1) 上的插值三次样条函数为 $S(t)$, 则在子区间 $[t_j, t_{j+1}]$ 上有

$$\left.\begin{aligned} &h_j = t_{j+1} - t_j \\ &S(t_j) = T_j \\ &S(t_{j+1}) = T_{j+1} \\ &S'(t_j) = x_j \\ &S'(t_{j+1}) = x_{j+1} \end{aligned}\right\} \quad (j = 1, 2, \cdots, n-1) \tag{11-99}$$

在每个子区间 $[t_j,t_{j+1}]$ 上 $S(t)$ 及其一阶、二阶导数为

$$\begin{aligned} S(t) = &\left[\frac{3}{h_j^2}(t_{j+1}-t)^2 - \frac{2}{h_j^3}(t_{j+1}-t)^3\right]T_j \\ &+ \left[\frac{3}{h_j^2}(t-t_j)^2 - \frac{2}{h_j^3}(t-t_j)^3\right]T_{j+1} \\ &+ h_j\left[\frac{1}{h_j^2}(t_{j+1}-t)^2 - \frac{1}{h_j^3}(t_{j+1}-t)^3\right]x_j \\ &- h_j\left[\frac{1}{h_j^2}(t-t_j)^2 - \frac{1}{h_j^3}(t-t_j)^3\right]x_{j+1} \end{aligned} \tag{11-100}$$

$$\begin{aligned} S'(t) = &\frac{6}{h_j^2}\left[\frac{1}{h_j}(t_{j+1}-t)^2 - (t_{j+1}-t)^3\right]T_j \\ &+ \frac{6}{h_j^2}\left[(t-t_j) - \frac{1}{h_j}(t-t_j)^2\right]T_{j+1} \\ &+ \frac{1}{h_j}\left[\frac{3}{h_j}(t_{j+1}-t)^2 - 2(t_{j+1}-t)\right]x_j \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{h_j}\left[2\left(t-t_j\right)-\frac{3}{h_j}\left(t-t_j\right)^3\right]x_{j+1} \tag{11-101}$$

$$\begin{aligned}S''\left(t\right)=&\frac{6}{h_j^2}\left[1-\frac{2}{h_j}\left(t_{j+1}-t\right)\right]T_j+\frac{6}{h_j^2}\left[1-\frac{2}{h_j}\left(t-t_j\right)\right]T_{j+1}\\&+\frac{2}{h_j}\left[1-\frac{3}{h_j}\left(t_{j+1}-t\right)\right]x_j-\frac{2}{h_j}\left[1-\frac{3}{h_j}\left(t-t_j\right)\right]x_{j+1}\end{aligned} \tag{11-102}$$

由 $S(t)$ 在节点 $t_j(j=2,\cdots,n-1)$ 上具有二阶连续导数可得如下线性方程组

$$\delta_j x_{j-1}+2x_j+\varepsilon_j x_{j+1}=c_j \quad (j=2,\cdots,n-1) \tag{11-103}$$

取第一边界条件, 为此我们用 “均差法” 计算两个端点的一阶导数 x_1 和 x_n

$$\left.\begin{aligned}x_1&=(T_2-T_1)/(t_2-t_1)\\x_n&=(T_n-T_{n-1})/(t_n-t_{n-1})\end{aligned}\right\} \tag{11-104}$$

然后用 “追赶法” 求解方程组 (11-103), 并取 a_1=0, $b_1=x_1$, $h_1=t_2-t_1$, 则对于 $j=2,3,\cdots,n-1$ 可得如下计算公式

$$\left.\begin{aligned}&h_j=t_{j+1}-t_j\\&\varepsilon_j=h_{j-1}\Big/(h_{j-1}+h_j)\\&\delta_j=1-\varepsilon_1\\&c_j=3\left[\delta_j\left(T_j-T_{j-1}\right)/h_{j-1}+\varepsilon_j\left(T_{j+1}-T_j\right)/h_j\right]\\&a_j=-\varepsilon_j/(2+\delta_j a_{j-1})\\&b_j=(c_j-\delta_j b_{j-1})/(2+\delta_j a_{j-1})\end{aligned}\right\} \tag{11-105}$$

对于 $j=n-1,n-2,\cdots,2$ 可得公式

$$x_j=a_j x_{j+1}+b_j \tag{11-106}$$

从 a_1, b_1 出发, 利用式 (11-105) 可依次计算出 a_j, b_j 的值, 然后从 x_n 出发, 由式 (11-106) 可依次计算出对应导数的值 $x_{n-1}, x_{n-2},\cdots,x_2$.

2. 三点二次抛物线方法

x_1 和 x_n 仍由式 (11-104) 计算.

对于任一正整数 j, 2⩽ $j\leqslant n-1$, 经过 (t_{j-1}, T_{j-1}), (t_j, T_j), (t_{j+1}, T_{j+1}) 三点作二次抛物线

$$y\left(t\right)=T_{j-1}+\frac{T_j-T_{j-1}}{t_j-t_{j-1}}\left(t-t_{j-1}\right)$$

$$+\left(\frac{T_{j+1}-T_{j-1}}{t_{j+1}-t_{j-1}}-\frac{T_j-T_{j-1}}{t_j-t_{j-1}}\right)\cdot\frac{(t-t_{j-1})\,(t-t_j)}{t_{j+1}-t_j} \tag{11-107}$$

式 (11-107) 两边对 t 求导数, 并令 $t=t_j$ 得

$$y'(t)=\frac{T_j-T_{j-1}}{t_j-t_{j-1}}+\frac{T_{j+1}-T_{j-1}}{t_{j+1}-t_{j-1}}\cdot\frac{(t-t_{j-1})}{t_{j+1}-t_j}-\frac{T_j-T_{j-1}}{t_{j+1}-t_j} \tag{11-108}$$

取 $x_j=y'(t_j)(j=2,3,\cdots,n-1)$, 这样就计算出了全部导数值.

11.7.3　最小平方逼近计算

将数据 (11-97) 代入式 (11-98), 得到一个共有 n 个方程 4 个未知数 $(a,\,b,\,c,\,d)$ 的线性方程组

$$\begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & x_1^3 \\ 1 & x_2 & x_2^2 & x_2^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & x_n^3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \vdots \\ T_n \end{bmatrix} \tag{11-109}$$

利用最小平方逼近方法处理方程组 (11-109), 得到如下 “正规方程组”

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{j=1}^{n}x_j & \sum_{j=1}^{n}x_j^2 & \sum_{j=1}^{n}x_j^3 \\ \sum_{j=1}^{n}x_j & \sum_{j=1}^{n}x_j^2 & \sum_{j=1}^{n}x_j^3 & \sum_{j=1}^{n}x_j^4 \\ \sum_{j=1}^{n}x_j^2 & \sum_{j=1}^{n}x_j^3 & \sum_{j=1}^{n}x_j^4 & \sum_{j=1}^{n}x_j^5 \\ \sum_{j=1}^{n}x_j^3 & \sum_{j=1}^{n}x_j^4 & \sum_{j=1}^{n}x_j^5 & \sum_{j=1}^{n}x_j^6 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{n}T_j \\ \sum_{j=1}^{n}x_jT_j \\ \sum_{j=1}^{n}x_j^2T_j \\ \sum_{j=1}^{n}x_j^3T_j \end{bmatrix} \tag{11-110}$$

若用 G 表示方程组 (11-110) 系数矩阵的行列式, A 表示用 (11-110) 的右端项代替系数矩阵第 1 列而其他列不变所得矩阵的行列式, 则由 “克拉默法则” 可得到 $a=A/G$, a 的值就是含能材料的热爆炸临界温度.

习　　题

[11-1]　已知 PBX-94321 的加速老化试验数据 $[T_i,\,t_{\rm ind}(i=1\sim 6)]$:

T_i/℃	65.5	70	80	90	100	110
t_{ind}/ d	336	212	77	29	7	2.5

试计算：

(1) 老化反应的表观动力学参数：E 和 A;

(2) 30℃ 时 PBX-94321 的安全储存寿命.

[11-2] 依据温度跃升傅里叶变换红外原位 (T-jump/FTIR) 分析仪测得 0.1MPa Ar 气氛下高氯酸碳酰肼钴 (CoCP) 和高氯酸碳酰肼铅 (PbCP) 在不同温度 (T) 下的热分解反应诱导期 (t_{ind}) 数据：

CoCP		PbCP	
T/K	t_{ind}/s	T/K	t_{ind} /s
616.15	3.87	581.15	16.50
621.15	3.80	601.05	10.44
631.15	3.32	611.15	8.17
641.15	3.00	617.15	7.39
651.15	2.64	621.15	6.17

计算 CoCP 和 PbCP 快速热分解反应的动力学参数 (E 和 A).

[11-3] 根据加速老化试验测得某双基推进剂在各温度 (T) 下消耗 50% 有效中定剂所需时间 ($t_{\alpha=0.5}$) 和反应速度常数 (k) 数据：

T/℃	105	95	90	85	75	65
k/d^{-1}	344.8	86.7	28.2	20.1	6.69	1.28
$t_{\alpha=0.5}$/d	1.89	7.39	24.29	34.69	99.17	611.6

(1) 试由 $\ln k$-$1/T$ 关系计算消耗 50% 中定剂的反应动力学参数：E 和 A.

(2) 构建 Berthelot 方程, 计算 40℃ 时该推进剂的安全储存寿命, $t_{40℃}$.

(3) 构建 Semenov 方程, 计算消耗 50% 中定剂的反应动力学参数：E 和 A.

[11-4] 已知细菌生长过程可用下式表示：

$$\text{X} + \text{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{X} \cdot \text{S} \xrightarrow{k} 2\text{X} + \text{P}$$

式中, X 为细菌; S 为底物; X·S 为 S 被 X 吸收到细胞内形成的细胞–底物复合物：2X 和 P 分别为 X·S 在酶作用下分裂形成的细菌和排出的代谢产物.

298.24K 下细菌分裂生长并排出代谢产物的反应速率常数和激化能分别为 0.018 95min^{-1} 和 39.56kJ·mol^{-1}, 试求该温度下由 X 和 S 形成 X·S 复合物的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和平衡常数 $K^{\neq}$. 计算中所需物理量：Boltzmann 常量 k_{B}=1.3807×10^{-23}J·K^{-1}, Planck 常量 h=6.626×10^{-34}J·s^{-1}.

[11-5] 通过 81 种推进剂在 65℃、75℃、85℃、90℃、95℃ 时的加速老化试验, 知消耗推进剂中 50% 有效中定剂/安定剂所需的时间 ($t_{\alpha=0.5}$) 数据：

发射药	$t_{\alpha=0.5}$/d				
	95℃	90℃	85℃	75℃	65℃
单基发射药					
DF−01	9.1	—	30.4	93	297
DF−02	8.0	—	28.5	90	—
DF−03	6	—	21	64	257
DF−04	6	—	18	64	257
DF−05	17.8	30.6	55	146.8	—
DF−06	18.2	27.5	57.6	144	—
DF−07	5.8	10.3	20.5	75	—
DF−08	5.9	11.2	20.5	71	—
DF−09	5.7	11.7	21.5	84.3	300
DF−10	4.8	9.1	19.2	76	270
DF−11	7.9	13.4	25.2	82.5	251
DF−12	5.2	9.2	18	70	225
DF−13	3.4	6.4	12.8	60	240
DF−14	5.2	9.6	25.8	97	240
DF−15	5.2	9.3	24.3	96	245
DF−16	4.1	—	14.1	59.3	167
双基发射药					
SF-01	5.8	—	22.8	102.3	—
SF-02	4.8	—	18.2	69.5	—
SF-03	5.7	—	18.5	65.5	—
SF-04	2.35	—	10.35	41.6	—
SF-05	8	11.5	28.5	135	—
SF-06	7	10	22.8	125	—
SF-07	4.3	7.8	17.7	73	337
SF-08	3.2	5.5	8.2	35	161
SF-09	4.3	7.7	15.5	64	247
SF-10	4.9	9.4	19.2	73.5	273
SF-11	2.2	—	11.8	70	208
SF-12	3.6	—	16.0	76.1	211.1
SF-13	7.0	—	22.8	120.3	300
三基发射药					
SG-01	4.6	9.6	18.1	63.4	254
SG-02	4.4	7.8	15	65	210
硝胺发射药					
GSF-01	2	—	7	25.2	98
GSF-02	2.9	—	9.4	33.2	145.5
GSF-03	5.3	9.8	19.4	68	267
GSF-04	2.25	4.9	10.6	47	208
GSF-05	3.5	6.5	13.1	48	205
GSF-06	2.8	5.3	10.7	41	179
GSF-07	5.0	8.2	14.4	52	153
GSF-08	1.4	2.7	4.7	15.5	56
GSF-09	1.16	—	5.83	18.5	—
GSF-10	3.3	6.2	10.3	39	159
GSF-11	5.7	11.1	21.6	70.2	—
GSF- 12	7.0	13.8	25.8	85	—
GSF-13	3.0	6.0	12.0	46.0	143
GSF-14	4.3	7.2	13	50	137
GSF-15	2.3	6.0	10.6	43	109
GSF-16	2.1	5.6	10.4	42	114
GSF-17	3.7	7.7	15.7	70	250
GSF-18	19	—	6.3	24.5	93.5

推进剂	$t_{\alpha=0.5}$/d				
	95℃	90℃	85℃	75℃	65℃
双基推进剂					
ST-01	6.5	—	23	77	—
ST-02	3	5.6	14	55	240
ST-03	5.5	10.2	17.9	64	244
ST-04	4	7.5	13.7	49	180
ST-05	8.03	17.7	35.5	158.5	605.2
ST-06	2.6	—	9.5	44	239
ST-07	2.4	—	10.1	49	217
ST-08	2.5	—	8.8	41	186
ST-09	2.9	—	11.7	47	206
ST-10	2.6	—	8.5	47	160
ST-11	4.1	—	16.2	66	280
ST-12	3.48	—	14.4	75.5	248.8
ST-13	2.4	—	10.0	64.0	190.1
复合改性双基推进剂					
GST-01	3	6	12	46	146
GST-02	0.8	—	3.2	12.2	39.2
GST-03	0.97	1.6	3.7	15.7	69.3
GST-04	2.4	4.0	10.4	42.3	185
GST-05	6.7	12.7	24.6	84	319
GST-06	6.8	12.6	24.7	84	324
GST-07	1.3	3.7	5.3	14.8	31.8
GST-08	1.25	2.1	5.6	14.9	55
GST-09	4.6	9	15.8	63	188
GST-10	0.48	0.9	2.2	7.2	26
GST-11	1.7	3.1	4.8	18	67
GST-12	1.9	3.2	8.3	35	102
GST-13	0.9	1.8	3.3	13.8	59.0
GST-14	0.9	1.5	3.3	11.5	58.0
GST-15	1.2	2.2	4.0	—	63
GST-16	2.3	—	6.1	21.5	81.5
GST-17	1.3	—	3.8	20	80
GST-18	1.6	—	4.4	16	64
GST-19	5.0	—	17.7	76	254

(1) 构建 Berthelot 方程和 Semenov 方程的等寿命方程, 计算等寿命温度.

(2) 试用 Berthelot 方程求 30℃ 时各推进剂的寿命 ($\tau_{30℃}$).

(3) 用 Semenov 方程求 $\tau_{30℃}$ 和动力学参数 (E 和 A).

(4) 用非线性等转化率法求 E_α.

(5) 绘制 81 种推进剂热分解反应的 $\ln A$-E 关系图.

[11-6] 在小药量至爆时间试验中, 得到 16 种含能材料的温度 (T)- 热爆炸延滞期 ($t_{\rm ind}$) 关系数据 [T_i, $t_{{\rm ind}i}(i=1,2,\cdots,L)$]:

含能材料	至爆时间数据		含能材料	至爆时间数据	
	T/℃	$t_{\rm ind}$/s		T/℃	$t_{\rm ind}$/s
NC	234	4.56		230	93.74
(12.02% N)	214	8.30		225	144.98
	202	15.80	RDX	265	9.62
	190	18.92		250	13.61
	178	47.50		240	12.87
	176	89.93		230	18.95
NC	234	6.07		220	41.42
(13.88% N)	214	9.87		215	54.78
	206	13.95	JO-6	230	4 110
	190	90.50	(HMX/黏合	220	6 870
	180	573.0	剂/钝感剂	210	18 120
JOB-9003	217.7	4 014	95/3/2)	200	48 900
(HMX/TATB/	215.6	4 090		195	86 400
黏合剂/钝感剂	203.2	11 596	JP-1	310	1 950
87/7/4.2/1.8)	201	13 954	(PYX/黏合	300	3 900
ENTO	310	7.86	剂/钝感剂	290	12 300
	280	19.87	95.5/4/0.5)	270	148 800
	270	31.46	JD-1	300	2 610
	260	66.44	(HNS/黏合	290	5 860
	250	94.11	剂/钝感剂	280	17 010
	240	160.85	95.5/4/0.5)	270	51 150
	230	393.68		260	190 350
PbNTO	245	6.59	NTO	310	10.5
	230	14.98		300	12.74
	220	27.09		290	18.66
	215	36.81		280	30.64
	210	106.81		275	39.31
KNTO	300	7.09		270	55.62
	280	11.73		260	100.48
	260	18.61		254	175.58
	250	31.73	ANTO	310	4.08
	240	49.21		270	8.84

续表

含能材料	至爆时间数据		含能材料	至爆时间数据	
	T/℃	t_{ind}/s		T/℃	t_{ind}/s
	250	14.08		215	27.5
	230	60.98	HMX	310	10.98
PETN	240	4.96		300	12.86
	230	6.12		290	16.3
	220	8.62		285	23.1
	215	11.39		280	35.23
	210	14.11	JH-16	195	3 330
	205	40.7	(RDX/黏	190	4 680
TETRYL	250	9.18	合剂/钝感剂	185	7 800
	240	12.24	97.5/2/0.5)	180	20 250
	230	13.69		175	44 400
	220	12.69			

若 T-t_{ind} 关系符合多项式

$$T\left[\frac{\mathrm{d}T\left(t_{\mathrm{ind}}\right)}{\mathrm{d}t_{\mathrm{ind}}}\right]=T_{\mathrm{b}}+b\left[\frac{\mathrm{d}T\left(t_{\mathrm{ind}}\right)}{\mathrm{d}t_{\mathrm{ind}}}\right]+c\left[\frac{\mathrm{d}T\left(t_{\mathrm{ind}}\right)}{\mathrm{d}t_{\mathrm{ind}}}\right]^{2}+d\left[\frac{\mathrm{d}T\left(t_{\mathrm{ind}}\right)}{\mathrm{d}t_{\mathrm{ind}}}\right]^{3},$$

试问这些含能材料的热爆炸临界温度 (T_{b}) 值是多少.

第 12 章　非等温条件下热爆炸临界温度的估算方法

12.1　方　法　1[222～224]

线性升温条件下, 炸药进行放热分解反应, 其反应速率遵循方程 (12-1), 即

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{12-1}$$

所有符号的意义同前. $f(\alpha)$ 为微分形式的热分解反应机理函数, 对熔融态有机炸药的热分解而言, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 其中 n 为反应级数. 由于热分解过渡到热爆炸时炸药的分解深度不大, 可以认为 $f(\alpha)\approx 1$. 因此, 单位时间内 1 mol 炸药因热分解反应放出的热量 q_1 为

$$q_1 = QA\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{12-2}$$

式中, Q 为炸药的分解热 ($\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$); q_1 与 T 成指数关系, 如图 12-1 曲线 I 所示 ($T_{\mathrm{NR}}=T_{\mathrm{b}}$, 不返回温度 (temperature of no return)= 临界温度 (critical temperature); SADT= 自加速分解温度 (self accelerating decomposition temperature)= 环境温度 (environment temperature)).

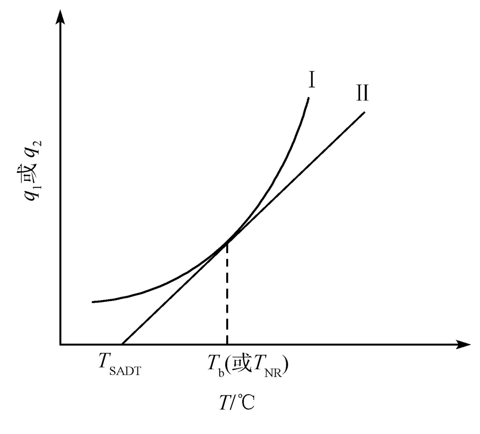


图 12-1　系统得热、散热与系统温度的关系

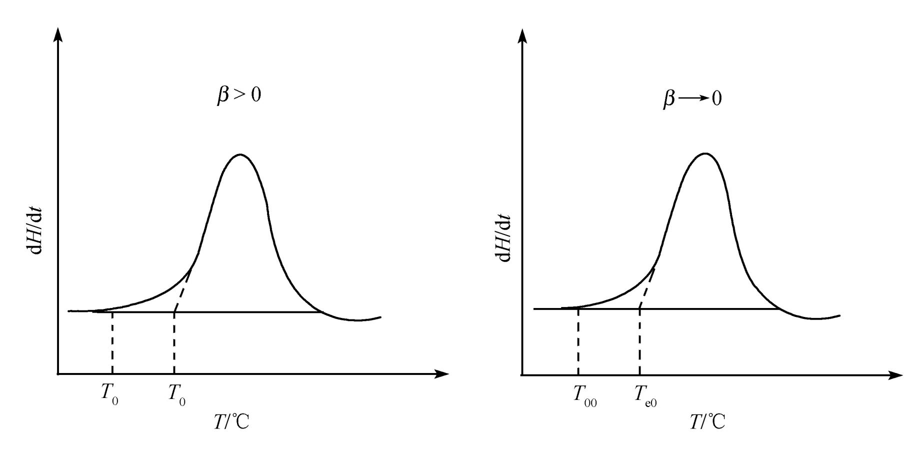


图 12-2　典型 DSC(DTA) 曲线

与此同时, 在单位时间内因传热由反应区通过器壁向周围环境散失的热量 q_2 为

$$q_2 = \beta'(T - T')S \tag{12-3}$$

式中, S 表示药柱表面积 (cm^2); β' 表示传热系数 ($\mathrm{J \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}}$); T 为药柱在某一时刻 t 时的反应温度 (K); T' 为按照线性关系 $T' = T_0 + \beta t$ 确定的反应器壁和空间温度. q_2 与 T 的关系为一直线, 如图 12-1 直线 II 所示.

由 Semenov 热爆炸理论知热爆炸的充分必要条件 (即放热曲线 I 与散热直线 II 相切时的切点条件) 为

$$\begin{cases} (q_1)_{T_\mathrm{b}} = (q_2)_{T_\mathrm{b}} & (12\text{-}4) \\ (\mathrm{d}q_1/\mathrm{d}T)_{T_\mathrm{b}} = (\mathrm{d}q_2/\mathrm{d}T)_{T_\mathrm{b}} & (12\text{-}5) \end{cases}$$

这里 T_b 为炸药的热爆炸临界温度. 式 (12-5) 也可写成如下形式

$$(\mathrm{d}q_1/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}} = (\mathrm{d}q_2/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}} \tag{12-6}$$

热分解转向热爆炸时, 方程 (12-2) 和 (12-3) 分别变为

$$(q_1)_{T_\mathrm{b}} = QA\left[1 + \frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) \tag{12-7}$$

$$(q_2)_{T_\mathrm{b}} = \beta'(T_\mathrm{b} - T_\mathrm{sb})S = \beta'(T_\mathrm{b} - T_\mathrm{e})S \tag{12-8}$$

式中, T_sb 为热爆炸开始时的环境温度, 其值接近 DSC(或 DTA) 曲线上 onset 点所对应的温度 T_e(图 12-2), 此处由式 (12-2) 和式 (12-3) 也可得到

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}t}\right|_{T=T_\mathrm{b}} = QA\frac{E}{RT_\mathrm{b}^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b}\left[\frac{2T_0}{T_\mathrm{b}} + \frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) \tag{12-9}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t}\right|_{T=T_\mathrm{b}} = \beta' S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b} - \beta\right] \tag{12-10}$$

由方程 (12-4)、(12-7) 和 (12-8) 知

$$QA\left[1+\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) = \beta S(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e}) \tag{12-11}$$

由方程 (12-6)、(12-9) 和 (12-10) 知

$$\beta' S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b} - \beta\right] = \frac{QAE}{RT_\mathrm{b}^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b}\left[\frac{2T_0}{T_\mathrm{b}}+\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) \tag{12-12}$$

式 (12-12) 两边乘以 $(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e})$, 再与式 (12-11) 联立, 则得

$$\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b} - \beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{b}} = \frac{\frac{E}{RT_\mathrm{b}^2}\left[\frac{2T_0}{T_\mathrm{b}}+\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right](T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e})}{1+\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)} \tag{12-13}$$

由于热分解导致热爆炸时 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_\mathrm{b} \gg \beta$, 因此由式 (12-13) 就得到线性升温条件下炸药热分解过渡到热爆炸时热爆炸临界温度的估算式：

$$\frac{E(T_\mathrm{b}-T_0)+2RT_\mathrm{b}T_0}{RT_\mathrm{b}^2+E(T_\mathrm{b}-T_0)}\cdot\frac{E}{RT_\mathrm{b}^2}(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e}) = 1 \tag{12-14}$$

当 $\beta \to 0$ 时, 可用 $T_{\mathrm{e}0}$ 代替 T_e, T_{00} 代替 T_0, 如图 12-2 所示, 这时, 方程 (12-14) 变为：

$$\frac{E(T_\mathrm{b}-T_{00})+2RT_\mathrm{b}T_{00}}{RT_\mathrm{b}^2+E(T_\mathrm{b}-T_{00})}\cdot\frac{E}{RT_\mathrm{b}^2}(T_\mathrm{b}-T_{\mathrm{e}0}) = 1 \tag{12-15}$$

从式 (12-15) 中可以看出, 只要测定 DSC(或 DTA) 曲线上两个特征温度 T_{00} 和 $T_{\mathrm{e}0}$ 以及热分解反应的表观活化能 E, 就可从四次方程 (12-15) 求出合理的 T_b 值. 而负根、小于 T_0 以及大于 1000K 的根均属不合理值而排除.

12.2 方 法 2[222,225~227]

对大多数含能材料而言, 单位时间内由于热分解而放出的热量为

$$q_1 = Q\frac{vd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{12-16}$$

式中, Q 为热分解反应的焓 $(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$; v 为含能材料的装填体积 $(\mathrm{cm^3})$; d 为装填密度 $(\mathrm{g\cdot cm^{-3}})$; M 为炸药的摩尔质量 (g); $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 为反应速率 $(\mathrm{s^{-1}})$, 用下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{12-17}$$

式 (12-16) 和式 (12-17) 联立, 得

$$q_1 = Q\frac{vd}{M}Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{12-18}$$

由此可见, q_1 与 T 成指数关系.

与此同时, 单位时间内因传热由反应区通过器壁向四周围环境散失的热量为

$$q_2 = \beta'(T - T')S \tag{12-3}$$

式中各符号意义同前.

转向热爆炸时, 方程 (12-18) 变为

$$q_1\left|_{T_\mathrm{b}}\right. = Q\frac{vd}{M}Af(\alpha_\mathrm{b})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) \tag{12-19}$$

方程 (12-3) 变为

$$q_2\left|_{T_\mathrm{b}}\right. = \beta' S(T_\mathrm{b} - T_\mathrm{sb}) \tag{12-20}$$

式中, T_sb 为热爆炸开始时的环境温度 (K).

由 Semenov 热爆炸理论的充分必要条件 (放热曲线 q_1, 与散热直线 q_2 相切时的切点条件) 为

$$q_1\left|_{T_\mathrm{b}}\right. = q_2\left|_{T_\mathrm{b}}\right. \tag{12-4}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}} = \left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}} \tag{12-5}$$

式 (12-18) 对 T 微分, 得

$$\begin{aligned}\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b},\alpha=\alpha_\mathrm{b}} =& \frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\frac{Qvd}{M}Af(\alpha_\mathrm{b})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) \\ &\times\left[Af'(\alpha_\mathrm{b})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) + \frac{E}{RT_\mathrm{b}^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}\right]\end{aligned} \tag{12-21}$$

式 (12-3) 对 T 微分, 得

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b}} = \frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\beta' S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} - \beta\right] \tag{12-22}$$

式 (12-19)、式 (12-20) 和式 (12-4) 联立, 得

$$\frac{Qvd}{M}Af(\alpha_\mathrm{b})\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}\right) = \beta' S(T_\mathrm{b} - T_\mathrm{sb}) \tag{12-23}$$

式 (12-21)、式 (12-22) 和式 (12-5) 联立, 得

$$\frac{Qvd}{M}Af(\alpha_{\rm b})\exp\left(-\frac{E}{RT_{\rm b}}\right)\left[Af'(\alpha_{\rm b})\exp\left(-\frac{E}{RT_{\rm b}}\right)+\frac{E}{RT_{\rm b}^2}\left(\frac{{\rm d}T}{{\rm d}t}\right)_{T_{\rm b}}\right]$$
$$=\beta' S\left[\left(\frac{{\rm d}T}{{\rm d}t}\right)_{T_{\rm b}}-\beta\right] \quad (12\text{-}24)$$

式 (12-23) 和式 (12-24) 联立, 得

$$\left[Af'(\alpha_{\rm b})\exp\left(-\frac{E}{RT_{\rm b}}\right)+\frac{E}{RT_{\rm b}^2}\left(\frac{{\rm d}T}{{\rm d}t}\right)_{T_{\rm b}}\right](T_{\rm b}-T_{\rm sb})=\left(\frac{{\rm d}T}{{\rm d}t}\right)_{T_{\rm b}}-\beta \quad (12\text{-}25)$$

对大多数含能材料而言, 其热分解反应的机理函数形式可用 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 表示. 由于热分解过渡到热爆炸时含能材料的分解深度 α 不大, 因此, 可认为 $f(\alpha)=1$, $f'(\alpha)=0$, 这样方程 (12-25) 可表示为

$$\frac{E}{RT_{\rm b}^2}(T_{\rm b}-T_{\rm sb})=\frac{({\rm d}T/{\rm d}t)_{T_{\rm b}}-\beta}{({\rm d}T/{\rm d}t)_{T_{\rm b}}} \quad (12\text{-}26)$$

式中, $({\rm d}T/{\rm d}t)_{T_{\rm b}}$ 为热分解转向热爆炸时样品的升温速率.

热分解开始转向热爆炸时, 环境温度 $T_{\rm sb}$ 接近 DSC 曲线的外推始点温度 $T_{\rm e}$, 当 $\beta\to 0$ 时, 可用 $T_{\rm e0}$ 代替 $T_{\rm sb}$, 如图 12-2 所示. 方程 (12-26) 两边取极限：

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{E}{RT_{\rm b}^2}(T_{\rm b}-T_{\rm sb})=\lim_{\beta\to 0}\frac{E}{RT_{\rm b}^2}(T_{\rm b}-T_{\rm e})=\frac{E}{RT_{\rm b}^2}(T_{\rm b}-T_{\rm e0}) \quad (12\text{-}27)$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{({\rm d}T/{\rm d}t)_{T_{\rm b}}-\beta}{({\rm d}T/{\rm d}t)_{T_{\rm b}}}=1 \quad (12\text{-}28)$$

因此, 方程 (12-26) 可简化成

$$\frac{E}{RT_{\rm b}^2}(T_{\rm b}-T_{\rm e0})=1 \quad (12\text{-}29)$$

即

$$T_{\rm b}=\frac{E-\sqrt{E^2-4ERT_{\rm e0}}}{2R} \quad (12\text{-}30)$$

式中 $T_{\rm e0}$ 系 $\beta\to 0$ 时的 $T_{\rm e}$ 值, 它可用下式从一组数据 $\beta_i, T_{{\rm e}i}(i=1,2,\cdots,m)$ 得到

$$T_{{\rm e}i}=T_{\rm e0}+b\beta_i+c\beta_i+d\beta_i^3 \quad (12\text{-}31)$$

E 值可用 Ozawa 法或 Kissinger 得到.

该法称 Zhang-Hu-Xie-Li 法, 已在国家军用标准 GJB772A-97(方法 505.1) 中获得应用 [228].

习　　题

[12-1]　试问从第 II 类动力学方程导出的热分解过渡到热爆炸的临界温度估算式在什么条件下包容从第 I 类动力学方程导出的热分解过渡到热爆炸的临界温度估算式？

[12-2]　经验级数自催化分解转向热爆炸的临界温升速率在什么条件下包容一级自催化分解转向热爆炸临界温升速率？

[12-3]　已知某物脱硝放热分解反应的 DSC 数据：β_i, $T_{\mathrm{p}i}(i=1\sim5)$.

$\beta_i/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	1.139	2.292	5.438	11.04	22.64
$T_{\mathrm{p}i}$/℃	179.2	185.0	192.2	200.8	208.2

试计算：

(1) 动力学参数 E_{o}

(2) 动力学参数 E_{k} 和 A_{k}

(3) 热爆炸临界温度 T_{b}

(4) $T=T_{\mathrm{p0}}$ 时相应于 $E=E_{\mathrm{k}}$, A=A_{k} 的脱硝放热分解反应的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化自由能 $\Delta G^{\neq}$.

[12-4]　非等温 DSC 测得双基推进剂 (NC/NG/DNT/甲基中定剂/催化剂/其他添加剂 56±1/27±0.5/8.15±0.15/2.5±0.1/5.0±0.15/1.0±0.1) 的 onset 温度 (T_{e}) 数据如下：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_{e}/℃
1.053	158
2.105	161
5.333	174
11.25	182
22.31	192

(1) 定义 $\beta\to0$ 的 T_{e} 值 (T_{e0}) 为自加速分解温度 (T_{SADT}), 求 T_{SADT} 值.

(2) 若不同 β 条件下达到 T_{e} 时有相同的分解深度, 试问分解反应的表观活化能 E_{o} 是多少.

(3) 根据所得的 T_{e0} 和 E_{o} 值, 计算热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_{b}.

[12-5]　根据非等温 DSC 测得 1-硝基-3-(β, β, β-三硝基乙基)-4, 5-二硝氨基咪唑烷酮-2 放热分解反应的数据 (表 12-1 和表 12-2)：

表 12-1　β_{i}-T_{pi} 关系数据

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_{p}/℃
0.4877	150.15
0.9863	151.15
2.083	161.15
5.405	171.15
11.00	176.15
20.75	185.15

表 12-2　单一非等温 DSC 曲线数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}T)\times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	425.20	0.0176	0.6694	1.2820
2	430.20	0.0240	1.1715	2.2436
3	437.20	0.0369	2.5104	4.8077
4	443.20	0.0705	5.0208	9.6154
5	446.20	0.1058	10.242	19.615
6	448.20	0.1795	21.707	41.571
7	450.20	0.2580	25.589	49.006

注：$T_0 = 392.20$ K; $H_0 = 3132.98$ mJ; $\beta = 0.1667\ \mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

(1) 预估该物热分解过渡到热爆炸的临界温度.

(2) 用普适积分法、微分方程法、放热速率方程法计算该物放热分解反应的活化能和指前因子, 并逻辑选择、确定在很大程度上可信的机理函数.

[12-6]　根据非等温 DSC 测得1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (DADE) 热分解反应的数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0/℃	T_e/℃	T_p/℃
2.5	197.68	209.23	218.69
5	198.45	207.32	220.23
10	196.99	213.60	225.93
20	197.36	215.64	229.73

(1) 计算 $\beta \to 0$ 时的 T_0 值, T_{00}; T_e 值, T_e0; T_p 值, T_p0.

(2) 用等转化率法 ——Ozawa 法和 Kissinger 法求 E_eo、E_o 和 E_k.

(3) 预估 DADE 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

[12-7]　依据非等温 DSC 曲线采集到 $\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$ 和 $\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$ 分解反应的峰顶温度 T_p 数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	$\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$		$\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$	
	T_p1/℃	T_p2/℃	T_p1/℃	T_p2/℃
2	131.81	238.04	97.05	244.52
5	139.52	244.94	103.89	253.78
10	148.79	255.04	133.91	263.10
15	157.76	257.17	120.95	265.75
20	159.93	262.37	122.97	269.79

(1) 计算 $\beta \to 0$ 时的 T_p 值, T_p0.

(2) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法, 计算 $\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$ 和 $\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$ 放热分解反应 (峰 1 和峰 2) 的 E_k、A_k、E_o、$k_{150℃}$ 和 $k_{250℃}$.

(3) 估算 $\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$ 和 $\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$ 放热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

(4) 求主放热峰分解反应的热力学参量 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

(5) 评价 $\mathrm{RbNTO\cdot H_2O}$ 和 $\mathrm{CsNTO\cdot H_2O}$ 对热的抵抗能力.

[12-8] 根据 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐 (4HDNPCu) 主放热分解反应的 DSC 数据：

$\beta/(\mathrm{K{\cdot}min^{-1}})$	$T_\mathrm{e}/℃$	$E_\mathrm{o}/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	r_o	$T_\mathrm{p}/℃$	$E_\mathrm{k}/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\lg(A_\mathrm{k}/\mathrm{s^{-1}})$	r_k	$E_\mathrm{o}/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	r_o
2.0	333.06			347.34					
5.0	347.88			361.44					
10.0	365.91			379.72					
20.0	366.12			385.14					

(1) 计算 E_o、r_o、E_k、$\lg\left(A/\mathrm{s^{-1}}\right)$、$r_\mathrm{k}$、$E_\mathrm{o}$、$r_\mathrm{o}$, 并填入表中相应空白处.

(2) 估算放热分解反应过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

[12-9] 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 的非等温 DSC 数据为：

$\beta/(\mathrm{K{\cdot}min^{-1}})$	2	10	15	20
$T_\mathrm{p}/℃$	256.60	280.35	287.99	292.41
$T_\mathrm{e}/℃$	230.63	248.84	255.95	265.07

(1) 试用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 DNTF 主放热分解反应的 E_k、$\lg\left(A_\mathrm{k}/\mathrm{s^{-1}}\right)$、$r_\mathrm{k}$、$E_\mathrm{o}$、$r_\mathrm{o}$.

(2) 用 $\lg\beta\text{-}\dfrac{1}{T_\mathrm{e}}$ 关系求 DNTF 初始分解阶段的 E_e、r_e.

(3) 预估热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

[12-10] 根据2,4,8,10-四硝基-2,4,8,10-四氮杂螺 [5.5] 十一烷酮-3,9 放热分解反应第一阶段的单一 DSC 曲线数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)\times10^3/\mathrm{K^{-1}}$
1	472.2	0.0578	1.138	0.0154
2	473.2	0.0872	1.423	0.0192
3	474.2	0.0974	1.841	0.0249
4	475.2	0.1280	2.226	0.0301
5	476.2	0.1586	2.678	0.0362
6	477.2	0.1948	3.146	0.0426
7	478.2	0.2356	3.514	0.0476
8	479.2	0.3035	3.849	0.0521
9	480.2	0.3443	4.251	0.0575
10	481.2	0.3986	4.686	0.0634
11	482.2	0.4643	5.054	0.0684
12	483.2	0.5311	5.606	0.0759
13	484.2	0.6093	6.192	0.0838
14	485.2	0.6954	6.728	0.0911
15	486.2	0.7803	6.996	0.0947

注：T_0=462.2 K, H_0=2216.7 mJ, β=2 $\mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$.

和不同扫描速率下放热分解反应第一阶段的 DSC 峰顶温度数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	$T_\mathrm{p}/℃$
0.5194	218.75
1.059	227.90
2.156	234.75
5.192	243.75
10.42	248.35

(1) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算该反应的 E、A 值.

(2) 用普适积分法、微分方程法和放热速率方程法逻辑选择描述放热第一阶段分解反应的最概然 $f(\alpha)$, 确定该反应的 E 和 A 值.

(3) 估算该反应的 T_b.

(4) 计算该反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[12-11]　依据 2,6-二 (2,2,2-硝基乙基) 甘脲放热分解反应第一阶段的 DSC 峰顶温度数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	1.094	2.094	5.583	11.00	20.20
$T_\mathrm{p}/℃$	196.2	200.2	212.2	221.0	224.8

和单一 DSC 曲线的数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i/\mathrm{K^{-1}}$
1	468.2	0.0637	1.0042	0.0294
2	469.2	0.0980	1.4226	0.0417
3	470.2	0.1520	1.8744	0.0549
4	471.2	0.1716	2.1924	0.0642
5	472.2	0.2108	2.5941	0.0760
6	472.7	0.2446	2.8451	0.0833
7	473.2	0.3039	3.1966	0.0936
8	474.2	0.3971	3.1811	0.1020
9	476.2	0.5588	3.7154	0.1088

注：T_0=463.2 K, H_0=1024.2 mJ, β=0.033 33 $\mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

(1) 用普适积分法和微分方程法逻辑选择确定描述该反应的最概然 $f(\alpha)$ 和在很大程度上符合该机理的 E 和 A.

(2) 估算该分解反应过渡到热爆炸的临界温度 T_b.

(3) 估算该反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[12-12]　依据三硝基间苯二酚铅盐 [Pb(TNR)·H_2O] 在流动 N_2 气氛下的 DSC 数据 [β_i, T_ei, $T_\mathrm{pi}(i=1,2,\cdots,4)$]：

$\beta/(℃\cdot\mathrm{min^{-1}})$	$T_\mathrm{e}/℃$	$E_\mathrm{o}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	r_o	$T_\mathrm{p}/℃$	$E_\mathrm{k}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A_\mathrm{k}/\mathrm{s^{-1}})$	r_k	$E_\mathrm{o}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	r_o	$T_\mathrm{e0}/℃$	$T_\mathrm{be0}/℃$	$T_\mathrm{p0}/℃$	$T_\mathrm{bp0}/℃$
脱水反应													
2.5	137.72	106.9	0.9996	152.41	104.9	10.33	0.9994	106.7	0.9995				

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o	T_p/℃	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r_k	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o	T_{e0}/℃	T_{be0}/℃	T_{p0}/℃	T_{bp0}/℃
5.0	145.95			162.72									
10.0	145.75			172.14									
15.0	161.15			178 01									
					平均值 $E_o = 106.8$kJ·mol^{-1}								
主放热分解反应													
2.5	258.20	123.1	0.9893	276.43	154.3	12.06	0.9978	155.7	0.9980	240.04	259.18	255.84	271.69
5.0	275.38			188.98									
10.0	286.78			299.29									
15.0	292.22			305.43									

静态空气体条件下主放热分解反应的 DSC 数据 [β_i, T_{ei}, $T_{pi}(i = 1, 2, \cdots, 4)$]：

β/(K·min^{-1})	T_p/℃	T_{p0}/℃	Kissinger 法			Ozawa 法		T_b/℃
			E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r_k	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o	
2.0436	274.25	264.25	188.20	15.40	0.9995	187.90	0.9995	277.67
5.1415	285.25							
10.633	295.75							
21.150	305.15							

不同 β 下脱水反应的单一非等温 DSC 曲线数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/(mJ·s^{-1})	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_i \times 10^4$/s^{-1}	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/K^{-1}
1	408.15	0.0012	0.0179	1.873	2.247
2	410.65	0.0053	0.0284	2.971	3.566
3	413.15	0.0123	0.0393	4.112	4.934
4	415.65	0.0231	0.0571	5.974	7.169
5	418.15	0.0407	0.0834	8.726	10.47
6	420.65	0.0678	0.1237	12.94	15.53
7	423.15	0.1116	0.1899	19.87	23.84
8	425.65	0.1781	0.2786	29.15	34.98
9	428.15	0.2757	0.3736	39.09	46.91
10	430.65	0.3980	0.4448	46.54	55.84
11	433.15	0.5362	0.4745	49.64	59.57
12	435.65	0.6757	0.4569	47.80	57.36
13	438.15	0.8011	0.3915	40.96	49.15
14	440.65	0.8981	0.2828	29.59	35.51
15	443.15	0.9593	0.1676	17.54	21.04
16	445.65	0.9878	0.0865	9.050	10.86
17	448.15	0.9984	0.0500	5.231	6.278

注：T_0=403.15; H_0=95.58 mJ; β=0.0833 K·s^{-1}.

和

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/ (mJ·s^{-1})	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_i \times 10^4$/ s^{-1}	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3$/ K^{-1}
1	418.15	0.0011	0.0228	3.780	1.512
2	420.65	0.0025	0.0314	5.206	2.082
3	423.15	0.0070	0.0445	7.377	2.951
4	425.65	0.0118	0.0579	9.599	3.839
5	428.15	0.0200	0.0728	12.07	4.827
6	430.65	0.0309	0.0958	15.88	6.532
7	433.15	0.0464	0.1289	21.37	8.547
8	435.65	0.0696	0.1839	30.49	12.19
9	438.15	0.1029	0.2625	43.52	17.41
10	440.65	0.1529	0.3724	61.74	24.69
11	443.15	0.2231	0.5058	83.85	33.54
12	445.65	0.3129	0.6295	104.4	41.74
13	448.15	0.4212	0.7085	117.5	46.98
14	450.65	0.5376	0.7347	121.8	48.72
15	453.15	0.6543	0.7143	118.4	47.37
16	455.65	0.7635	0.6420	106.4	42.57
17	458.15	0.8550	0.5139	85.22	34.08
18	460.65	0.9223	0.3546	58.79	23.51
19	463.15	0.9659	0.2054	34.05	13.62
20	465.65	0.9873	0.1074	17.81	7.122
21	468.15	0.9960	0.0576	9.549	3.819

注：T_0=408.15; H_0=60.32 mJ; β=0.25 K·s^{-1}.

(1) 检验前两表中的计算结果是否准确.

(2) 用 Šatava-Šesták 法、一般积分法、放热速率方程法逻辑选择确定描述该脱水反应的最概然 $f(\alpha)$ 和相应的动力学参数.

(3) 估算放热分解过渡到热爆炸的临界温度.

[12-13] 根据3,7-二硝基亚氨基-2,4-二氮杂双环 [3.3.0] 辛烷的放热分解反应数据 $[\beta_i, T_{\mathrm{p}i}(i = 1, 2, \cdots, 5)]$：

β/(K·min^{-1})	T_p/K
0.5400	555.25
1.081	563.65
2.222	571.15
5.000	579.65
10.80	588.25
22.67	596.65

和单一非等温 DSC 数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T) \times 10^2/\mathrm{K}^{-1}$
1	562.55	0.060 60	0.8201	1.289
2	565.55	0.107 37	1.1882	1.869
3	568.65	0.175 53	1.7071	2.684
4	570.75	0.239 45	2.0962	3.294
5	572.95	0.317 62	2.5439	4.000
6	574.65	0.391 75	2.8953	4.553
7	576.45	0.475 88	3.2551	5.119
8	578.15	0.570 14	3.6526	5.744
9	579.65	0.660 57	3.9246	6.171

注：T_0=552.15 K; H_0=763.12 mJ; β=0.0833 K·s^{-1}.

(1) 用线性最小二乘法、迭代法以及二分法与最小二乘法相结合的方法, 以普适积分法、微分方程法、放热速率方程法拟合 DSC 数据, 逻辑选择建立描述该反应的最概然机理函数, 确定相应的动力学参数, 提出题称物放热分解反应的动力学方程.

(2) 估算该化合物的热爆炸临界温度.

[12-14] 在程序升温条件下用不锈钢密闭池 DSC 法测得如表 12-3 和表 12-4 所示的 1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物的放热分解反应数据：

表 12-3　β-T_p 关系数据

$\beta/(\mathrm{K \cdot min^{-1}})$	T_p/℃
1.0524	206.50
2.1167	210.75
5.4074	225.60
10.921	239.50
21.979	250.25

表 12-4　单一非等温 DSC 曲线数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ \cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T) \times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	466.65	0.0308	0.3816	2.702
2	473.90	0.0605	0.5807	4.112
3	478.40	0.0832	0.7766	5.499
4	480.40	0.0983	0.9573	6.779
5	483.15	0.1156	1.389	9.836
6	485.15	0.1340	1.510	10.69
7	487.15	0.1545	1.740	12.32
8	488.90	0.1783	2.154	15.25
9	490.65	0.2048	2.706	19.16
10	491.90	0.2377	3.444	24.39
11	493.40	0.2788	4.405	31.19
12	494.90	0.3307	5.756	40.75
13	495.50	0.3955	7.382	52.27
14	496.90	0.4630	8.862	62.75
15	497.90	0.5213	9.623	68.14
16	498.65	0.5861	10.51	74.44

注：T_0=448.15 K; H_0=1548.9 mJ; β=0.091 02 K·s^{-1}.

(1) 试用 Phadnis 方程、Agrawal 方程、MacCallum-Tanner 方程、Šatava-Šesták 方程、一般积分方程、普适积分方程、A-B-S-W 方程、Friedman-Reich-Levi 方程、微分方程、放热速率方程计算该反应的 E 和 A, 逻辑选择确定在很大程度上可信的最概然 $f(\alpha)$ 和相应的动力学参数 E 和 A.

(2) 估算放热分解过渡到热爆炸的临界温度.

[12-15] 根据非等温 DSC 和 TG-DTG 技术测得 2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐 (2HDNP Pb) 主放热分解反应的基本数据 (表 12-5 和表 12-6)：

表 12-5　用多重扫描速率法得到的 2HDNP Pb 主放热分解反应的数据

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	T_e/℃	T_p/℃
2.0	320.25	330.51
5.0	334.26	343.35
10.0	341.96	351.52
20.0	351.06	358.38

表 12-6　不同升温速率下 2HDNP Pb 主放热分解反应的数据

β=2.0 K·min^{-1}				β=5.0 K·min^{-1}				β=10.0 K·min^{-1}				β=20.0 K·min^{-1}			
T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α
301	0.0005	326	0.3257	308	0.0002	333	0.1439	307	0.0001	332	0.0462	331	0.0012	356	0.3949
302	0.0010	327	0.3805	309	0.0004	334	0.1652	308	0.0000	333	0.0538	332	0.0020	357	0.4579
303	0.0019	328	0.4529	310	0.0008	335	0.1899	309	0.0001	334	0.0626	333	0.0031	358	0.5410
304	0.0030	329	0.5271	311	0.0014	336	0.2212	310	0.0002	335	0.0727	334	0.0044		
305	0.0044	330	0.6071	312	0.0023	337	0.2583	311	0.0004	336	0.0840	335	0.0061		
306	0.0063	331	0.6919	313	0.0032	338	0.2960	312	0.0006	337	0.0972	336	0.0081		
307	0.0086	332	0.7786	314	0.0045	339	0.3419	313	0.0008	338	0.1118	337	0.0105		
308	0.0115	333	0.8542	315	0.0059	340	0.3972	314	0.0012	339	0.1286	338	0.0134		
309	0.0145	334	0.9321	316	0.0077	341	0.4643	315	0.0017	340	0.1478	339	0.0168		
310	0.0186	335	0.9776	317	0.0098	342	0.5430	316	0.0022	341	0.1692	340	0.0208		
311	0.0230	336	0.9961	318	0.0124	343	0.6308	317	0.0028	342	0.1934	341	0.0255		
312	0.0288	337	0.9995	319	0.0153	344	0.7363	318	0.0036	343	0.2207	342	0.0311		
313	0.0353			320	0.0187	345	0.8427	319	0.0045	344	0.2513	343	0.0376		
314	0.0428			321	0.0225	346	0.9457	320	0.0056	345	0.2861	344	0.0453		
315	0.0515			322	0.0268	347	0.9908	321	0.0068	346	0.3257	345	0.0544		
316	0.0624			323	0.0319	348	0.9983	322	0.0082	347	0.3698	346	0.0651		
317	0.0744			324	0.0377	349	0.9996	323	0.0099	348	0.4194	347	0.0781		
318	0.0884			325	0.0444			324	0.0118	349	0.4752	348	0.0938		
319	0.1050			326	0.0523			325	0.0142	350	0.5387	349	0.1129		
320	0.1231			327	0.0603			326	0.0171	351	0.6141	350	0.1362		
321	0.1448			328	0.0696			327	0.0205	352	0.7136	351	0.1647		
322	0.1705			329	0.0807			328	0.0242	353	0.8545	352	0.1989		
323	0.2001			330	0.0932			329	0.0286	354	0.9514	353	0.2398		
324	0.2372			331	0.1080			330	0.0337	355	0.9819	354	0.2869		
325	0.2768			332	0.1249			331	0.0394	356	0.9924	355	0.3382		

续表

β=2.0 K·min^{-1}				β=5.0 K·min^{-1}				β=10.0 K·min^{-1}				β=20.0 K·min^{-1}			
T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α
								357	0.9967						
								358	0.9985						

(1) 用 Kissinger 法、FWO 法、一般积分法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法和 Agrawal 法拟合基本数据, 逻辑选择描述该反应的最概然机理函数, 确定相应的动力学参数, 提出 2HDNP Pb 主放热分解反应的动力学方程.

(2) 估算 2HDNP Pb 的热爆炸临界温度.

[12-16] 根据非等温 DSC 和 TG-DTG 技术测得 2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐 (4HDNP Pb) 主放热分解反应的基本数据 (表 12-7 和表 12-8):

表 12-7　用多重扫描速率法得到的 4HDNP Pb 主放热分解反应的数据

β/(K·min^{-1})	T_e/℃	T_p/℃
2.0	315.81	325.17
5.0	330.15	340.46
10.0	340.91	350.75
20.0	351.47	362.31

表 12-8　不同升温速率下 4HDNP Pb 主放热分解反应的基本数据

β=2.0 K·min^{-1}				β=5.0 K·min^{-1}				β=10.0 K·min^{-1}				β=20.0 K·min^{-1}			
T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α
289	0.0000	309	0.0782	310	0.00002	330	0.1658	300	0.00003	320	0.0176	325	0.0001	345	0.0748
290	0.0002	310	0.0891	311	0.0004	331	0.1894	301	0.0001	321	0.0199	326	0.0003	346	0.0867
291	0.0007	311	0.1001	312	0.0012	332	0.2155	302	0.0003	322	0.0225	327	0.0006	347	0.1001
292	0.0017	312	0.1137	313	0.0026	333	0.2437	303	0.0006	323	0.0254	328	0.0001	348	0.1151
293	0.0029	313	0.1290	314	0.0046	334	0.2780	304	0.0009	324	0.0286	329	0.0018	349	0.1317
294	0.0044	314	0.1460	315	0.0072	335	0.3209	305	0.0012	325	0.0321	330	0.0027	350	0.1503
295	0.0061	315	0.1653	316	0.0106	336	0.3671	306	0.0015	326	0.0360	331	0.0039	351	0.1710
296	0.0082	316	0.1877	317	0.0148	337	0.4199	307	0.0019	327	0.0403	332	0.0054	352	0.1939
297	0.0105	317	0.2142	318	0.0200	338	0.4802	308	0.0025	328	0.0452	333	0.0071	353	0.2192
298	0.0132	318	0.2443	319	0.0257	339	0.5498	309	0.0032	329	0.0506	334	0.0093	354	0.2471
299	0.0164	319	0.2797	320	0.0328	340	0.6290	310	0.0040	330	0.0568	335	0.0119	355	0.2782
300	0.0200	320	0.3192	321	0.0405	341	0.7129	311	0.0049	331	0.0637	336	0.0149	356	0.3125
301	0.0241	321	0.3716	322	0.0492	342	0.7932	312	0.0059	332	0.0713	337	0.0185	357	0.3513
302	0.0289	322	0.4357	323	0.0602	343	0.8701	313	0.0069	333	0.0798	338	0.0227	358	0.3948
303	0.0338	323	0.5026	324	0.0708	344	0.9228	314	0.0080	334	0.0892	339	0.0276	359	0.4440
304	0.0394	324	0.5816	325	0.0822	345	0.9548	315	0.0092	335	0.0996	340	0.0331	360	0.4995
305	0.0459	325	0.6681	326	0.0957	346	0.9729	316	0.0106	336	0.1113	341	0.0395	361	0.5622
306	0.0530			327	0.1105	347	0.9845	317	0.0120	337	0.1243	342	0.0468		
307	0.0607			328	0.1271	348	0.9911	318	0.0137	338	0.1388	343	0.0551		
308	0.0689			329	0.1450	349	0.9955	319	0.0156	339	0.1548	344	0.0645		

续表

β=2.0 K·min^{-1}				β=5.0 K·min^{-1}				β=10.0 K·min^{-1}				β=20.0 K·min^{-1}			
T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α	T/℃	α
				350	0.9981			340	0.1728	350	0.5856				
				351	0.9995			341	0.1932	351	0.6748				
								342	0.2165	352	0.7873				
								343	0.2431	353	0.9047				
								344	0.2737	354	0.9662				
								345	0.3088	355	0.9871				
								346	0.3494	356	0.9948				
								347	0.3965	357	0.9978				
								348	0.4501	358	0.9991				
								349	0.5124						

(1) 用 Kissinger 法、FWO 法、一般积分法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法和 Agrawal 法拟合基本数据, 逻辑选择描述该反应的最概然机理函数, 确定相应的动力学参数, 提出 4HDNP Pb 主放热分解反应的动力学方程.

(2) 估算 4HDNP Pb 的热爆炸临界温度.

[12-17] 根据 β=10K · min^{-1} 的季戊四醇二叠氮二硝酸酯 (PDADN) 放热分解的 DSC 曲线得到如表 12-9 和表 12-10 所示的基础数据:

表 12-9　β-T_p 关系数据

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	T_p/℃
1.0	423.25	444.76
2.0	434.20	455.17
5.0	441.41	466.06
10.0	451.65	474.29
20.0	457.77	482.80

表 12-10　不同压力下的单一非等温 DSC 曲线数据

压力/MPa	数据点	T_i/K	α_i
T_0 = 454.2K; H_0=268.8mJ; β=2.14℃·min^{-1}			
0.1	1	451.15	0.0362
	2	453.15	0.0500
	3	455.15	0.0681
	4	457.15	0.0914
	5	459.15	0.1214
	6	461.15	0.1592
	7	463.15	0.2056
	8	465.15	0.2613
	9	467.15	0.3260
	10	469.15	0.4007
	11	471.15	0.4840

续表

压力/MPa	数据点	T_i/K	α_i
$T_0 = 454.2$K; H_0=268.8mJ; β=2.14℃·min^{-1}			
2	1	459.15	0.0685
	2	461.15	0.0876
	3	463.15	0.1115
	4	465.15	0.1411
	5	467.15	0.1772
	6	469.15	0.2208
	7	471.15	0.2737
	8	473.15	0.3370
	9	475.15	0.4138
	10	477.15	0.5029
	11	479.15	0.6006
$T_0 = 454.2$K; H_0=268.8mJ; β=2.14℃·min^{-1}			
3	1	460.15	0.0694
	2	462.15	0.0899
	3	464.15	0.1153
	4	466.15	0.1471
	5	468.15	0.1860
	6	470.15	0.2328
	7	472.15	0.2883
	8	474.15	0.3542
	9	476.15	0.4312
	10	478.15	0.5230
	11	480.15	0.6246
$T_0 = 454.2$K; H_0=268.8mJ; β=2.14℃·min^{-1}			
6	1	447.15	0.0079
	2	449.15	0.0115
	3	451.15	0.0162
	4	453.15	0.0226
	5	455.15	0.0312
	6	457.15	0.0418
	7	459.15	0.0552
	8	461.15	0.0726
	9	463.15	0.0950
	10	465.15	0.1231
	11	467.15	0.1584
	12	469.15	0.2018
	13	471.15	0.2546
	14	473.15	0.3191
	15	475.15	0.3977
	16	477.15	0.4887
	17	479.15	0.5895

(1) 用普适积分方程、Kissinger 方程和 Ozawa 方程拟合 DSC 数据, 逻辑选择确定

描述该反应的最概然机理函数和相应的动力学参数.

(2) 估算 PDADN 的热爆炸临界温度.

[12-18]　依据非等温 DSC 测得的1,4-二硝基-3,6-二 (三硝基乙基) 甘脲的 β-T_p 关系数据：

$\beta/(℃\cdot\mathrm{min}^{-1})$	T_p/℃
1.0417	188
2.1429	192
5.4838	203
10.968	209
22.480	214

和单一非等温 DSC 曲线数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$
1	458.2	0.0268	0.1920
2	459.2	0.0536	0.2720
3	461.2	0.0848	0.3960
4	463.2	0.1384	0.4840
5	463.7	0.1920	0.5520
6	464.2	0.2188	0.5960
7	465.2	0.3214	0.7200

注：T_0=454.2K; H_0=268.8mJ; β=2.14℃·min^{-1}.

(1) 用放热速率方程法和微分方程法计算该物放热分解反应第一阶段的最概然机理函数和动力学参数.

(2) 估算该物的热爆炸临界温度.

(3) 估算该放热分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[12-19]　用普适积分法、微分方程法、Kissinger 法和 Ozawa 法处理拟合如表 12-11 和表 12-12 的 1,3-二 (2,2,2-三硝基乙基)-1,3-二氮杂环戊酮-2 的 DSC 曲线数据：

表 12-11　β-T_p 关系数据

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_p/℃
1.139	179.2
2.292	185.0
5.438	192.2
11.04	200.8
22.64	208.2

表 12-12　单一非等温 DSC 曲线数据

数据点	T/K	α	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K}^{-1}$
1	469.2	0.0263	7.7153	0.01103
2	473.2	0.0766	9.9914	0.01428
3	477.2	0.1483	14.058	0.02010

续表

数据点	T/K	α	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{K^{-1}}$
4	480.2	0.2440	20.301	0.02902
5	485.2	0.2967	27.447	0.03923
6	487.2	0.3445	28.619	0.04091

注：T_0=456.2 K, H_0=2098.7 mJ, β=0.3333 K·s^{-1}.

(1) 逻辑选择题称物放热分解反应的动力学参数和在一定程度上可信的最概然机理函数.

(2) 估算题称物的热爆炸临界温度.

(3) 计算该分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[12-20]　根据 DSC 测得 1,5-二甲基 -2,6-二 (2,2,2-三硝基乙基)-6,8-四氮杂双环 [3.3.0] 辛二酮-3,7 的基础数据 (表 12-13 和表 12-14)：

表 12-13　β-T_p 关系数据

$\beta/(℃\cdot\mathrm{min}^{-1})$	1.156	2.000	5.250	10.60	22.75
T_p/℃	197.5	203.5	211.2	218.8	224.0

表 12-14　单一非等温 DSC 曲线数据

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$
1	470.15	0.0419	0.9707
2	471.65	0.0637	1.251
3	472.65	0.0826	1.577
4	473.65	0.1059	1.925
5	474.65	0.1349	2.431
6	475.35	0.1612	2.720
7	476.15	0.1921	3.226
8	476.85	0.2283	3.770
9	477.35	0.2556	4.092
10	477.85	0.2856	4.510
11	478.35	0.3187	4.954
12	478.85	0.3558	5.661
13	479.35	0.3990	6.740
14	479.85	0.4535	8.339
15	480.15	0.4880	10.31
16	480.35	0.5278	11.13
17	480.65	0.5704	11.78

注：T_0=461.65 K; H_0=820.4 mJ; β=0.083 33℃·min^{-1}.

(1) 用普适积分法、微分方程法、放热速率方程法、Kissinger 法和 Ozawa 法计算放热第一阶段分解反应的动力学参数和逻辑选择最概然机理函数.

(2) 估算题称物的热爆炸临界温度.

(3) 计算该分解反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

[12-21] 由非等温 DSC 测得 2,2,2-三硝基乙基 -N- 硝基 - 甲胺放热分解反应 β-T_{p} 关系的数据：

$\beta/(℃\cdot\mathrm{min}^{-1})$	1.1743	2.0513	5.2174	10.7143	22.2727
T_{p}/℃	157	164	174	189	191

和单一非等温 DSC 曲线数据：

数据点	T_i/K	α_i	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	443.2	0.1163	0.8619	1.1378
2	445.2	0.1395	1.1046	1.4581
3	448.2	0.2209	1.5564	2.0547
4	451.2	0.2674	1.8828	2.4855
5	453.2	0.3256	2.4435	3.2256
6	457.2	0.4302	2.9539	3.8994
7	460.2	0.5116	3.4392	4.5401
8	460.2	0.6395	3.5815	4.7279

注：T_0=427.2 K; H_0=431.79 mJ; β=0.1754℃$\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

(1) 用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算该反应的动力学参数.

(2) 估算该物热爆炸的临界温度.

(3) 计算该反应的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$.

(4) 用 Coats-Redfern 法、Agrawal 法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法、一般积分法和微分方程法拟合表中数据, 逻辑选择确定最概然机理函数和相应的动力学参数.

第 13 章 含能材料放热分解反应体系热爆炸临界温升速率的估算方法

13.1 绝热条件下 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值的估算方法[229,230]

由绝热条件下进行的放热分解反应：

$$\mathrm{A(s)} \longrightarrow \mathrm{B(s)} + \mathrm{C(g)} \tag{13-1}$$

和边界条件：

$$\begin{cases} t=0 & C_0 & \alpha_0=0 & T_0 & H_0=0 \\ t=t & C & \alpha & T & H \\ t=\infty & C_\infty=0 & \alpha_\infty=1 & T_\mathrm{f} & H_\infty \end{cases} \tag{13-2}$$

知反应进度与反应能量变化的关系：

$$\frac{C_0-C}{C_0-C_\infty}=\frac{\alpha_0-\alpha}{\alpha_0-\alpha_\infty}=\frac{T_0-T}{T_0-T_\mathrm{f}}=\frac{H_0-H}{H_0-H_\infty} \tag{13-3}$$

将边界条件 (13-2) 用于式 (13-3) 得

(1) 反应进度表达式：

$$\alpha=\frac{C_0-C}{C_0}=\frac{T-T_0}{\Delta T_\mathrm{ad}}=\frac{H}{H_\infty} \tag{13-4}$$

(2) 反应速率表达式：

$$-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\Delta T_\mathrm{ad}}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{H_\infty}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \tag{13-5}$$

(3) 体系温升速率表达式：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{\Delta T_\mathrm{ad}}{H_\infty}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=-\Delta T_\mathrm{ad}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}=\Delta T_\mathrm{ad}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{13-6}$$

式中, C 为 t 时反应物的分数; C_0 和 C_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应物的分数; α 为 t 时已反应物的分数; α_0 和 α_∞ 分别为反应开始和反应结束时已反应物的分数; T 为 t 时反应体系的温度 (K); T_0 和 T_f 分别为反应开始和反应结束时反应

体系的温度 (K); H 为 t 时反应体系的放热量 (J); H_0 和 H_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应体系的放热量 (J); $\Delta T_{\mathrm{ad}} = T_\mathrm{f} - T_0$, 系反应体系的温升 (K).

将能量守恒方程 (13-7) 和质量作用定律方程 (13-8) 和 (13-9)[2]：

$$m_\mathrm{s} C_\mathrm{s} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = H_\infty \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{13-7}$$

$$-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \tag{13-8}$$

$$-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) = \left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right\}f(\alpha) \tag{13-9}$$

分别代入式 (13-5) 和式 (13-6), 得反应体系的温升速率表达式：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \Delta T_{\mathrm{ad}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) = \frac{H_\infty}{m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \tag{13-10}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} &= \Delta T_{ad}\left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right\}f(\alpha)\\ &= \frac{H_\infty}{m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right\}f(\alpha)\end{aligned} \tag{13-11}$$

式中, m_s 为反应物的质量 (g); C_s 为反应体系的平均比热容 $(\mathrm{J{\cdot}g^{-1}{\cdot}K^{-1}})$; E_a 和 A_a 分别为分解反应的表观活化能 $(\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}})$ 和表观指前因子 $(\mathrm{s^{-1}})$; R 为摩尔气体常量 $(8.314\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}})$; $f(\alpha)$ 为微分机理函数.

由式 (13-10) 或式 (13-11), 知

$$\Delta T_{\mathrm{ad}} = \frac{H_\infty}{m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} = \frac{Q}{MC_\mathrm{s}} \tag{13-12}$$

式中, Q 为每摩尔反应物的放热量 $(\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}})$; M 为反应物的平均摩尔质量 $(\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}})$.

热分解转热爆炸时, 式 (13-10) 和式 (13-11) 分别变为

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} &= \Delta T_{\mathrm{ad}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)f(\alpha_\mathrm{b}) = \frac{H_\infty}{m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)f(\alpha_\mathrm{b})\\ &= \frac{Q}{MC_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)f(\alpha_\mathrm{b})\end{aligned} \tag{13-13}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} &= \Delta T_{\mathrm{ad}}\left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b})\\ &= \frac{H_\infty}{m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b})\\ &= \frac{Q}{MC_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1 + \frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b})\end{aligned} \tag{13-14}$$

式中, $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 为热爆炸的临界温升速率 $(\mathrm{K\cdot s^{-1}})$; T_b 为热爆炸温度 (K); α 为 T_b 时已反应物质的分数.

方程 (13-13) 和 (13-14) 称绝热条件下含能材料热分解过渡到热爆炸时的临界温升速率估算式.

一旦从实验条件知 m_s 或 M, 从热流曲线解得 H_∞ 或 Q、C_s、E_a、A_a、T_0、T_b、α_b 和 $f(\alpha_\mathrm{b})$, 就可以从方程 (13-13) 和 (13-14) 得到 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值.

该法视试样为系统, 认为化学反应放出的热量只用来加热试样本身.

13.2 近似绝热条件下 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值的估算方法[229,230]

若视容器和试样为绝热系统, 则系统能量守恒方程有

$$(m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}+m_\mathrm{b}C_\mathrm{b})\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t}=H_\infty\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} \tag{13-15}$$

式中, m_b 和 C_b 分别为盛样容器的质量 (g) 和比热容 $(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})$; T_s 为反应体系的温度 (K).

式 (13-15) 左右端分别在 $T_{0,\mathrm{s}}$ 到 T_s 和 C_0 到 C 间积分, 得

$$(m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}+m_\mathrm{b}C_\mathrm{b})(T_\mathrm{s}-T_{0,\mathrm{s}})=H_\infty(C-C_0) \tag{13-16}$$

式中, $T_{0,\mathrm{s}}$ 为反应开始时系统的温度 (K).

式 (13-15) 左右端分别在 $T_{0,\mathrm{s}}$ 到 $T_{\mathrm{f,s}}$ 和 C_0 到 C_∞ 间积分, 得

$$(m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}+m_\mathrm{b}C_\mathrm{b})(T_{\mathrm{f,s}}-T_{0,\mathrm{s}})=H_\infty(C_\infty-C_0) \tag{13-17}$$

式中, $T_{\mathrm{f,s}}$ 为反应结束时系统的温度 (K).

式 (13-16) 与式 (13-17) 相除, 得

$$\alpha=\frac{C_0-C}{C_0}=\frac{T_\mathrm{s}-T_{0,\mathrm{s}}}{T_{\mathrm{f,s}}-T_{0,\mathrm{s}}}=\frac{T_\mathrm{s}-T_{0,\mathrm{s}}}{\Delta T_{\mathrm{ad,s}}} \tag{13-18}$$

式中, $\Delta T_{\mathrm{ad,s}}=T_{\mathrm{f,s}}-T_{0,\mathrm{s}}$ 为反应体系的温升 (K).

类似地, 对式 (13-7) 做上述同样处理, 得

$$m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}(T-T_0)=H_\infty(C-C_0) \tag{13-19}$$

$$m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}(T_\mathrm{f}-T_0)=H_\infty(C_\infty-C_0) \tag{13-20}$$

$$\alpha=\frac{C_0-C}{C_0}=\frac{T-T_0}{T_\mathrm{f}-T_0}=\frac{T-T_0}{\Delta T_\mathrm{ad}} \tag{13-21}$$

比较式 (13-18) 和式 (13-21), 得

$$\alpha = \frac{T_\mathrm{s} - T_{0,\mathrm{s}}}{\Delta T_{\mathrm{ad,s}}} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{\mathrm{ad}}} \tag{13-22}$$

定义：

$$\phi = \frac{T - T_0}{T_\mathrm{s} - T_{0,\mathrm{s}}} = \frac{\Delta T_{\mathrm{ad}}}{\Delta T_{\mathrm{ad,s}}} \tag{13-23}$$

此处, ϕ 称系统的热惯性系数, $1/\phi$ 视为试样的绝热程度. 据此, 由式 (13-17) 和式 (13-20) 相除得热力学平衡方程 (13-24).

$$\phi = \frac{m_\mathrm{s}C_\mathrm{s} + m_\mathrm{b}C_\mathrm{b}}{m_\mathrm{s}C_\mathrm{s}} = \frac{T_\mathrm{f} - T_0}{T_{\mathrm{f,s}} - T_{0,\mathrm{s}}} = \frac{\Delta T_{\mathrm{ad}}}{\Delta T_{\mathrm{ad,s}}} \tag{13-24}$$

将式 (13-8)、式 (13-12)、式 (13-24) 代入式 (13-15), 得

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t} &= \Delta T_{\mathrm{ad,s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \\
&= \frac{H_\infty}{\phi m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \\
&= \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)
\end{aligned} \tag{13-25}$$

同理, 将式 (13-9)、式 (13-12)、式 (13-24) 代入式 (13-15), 得

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t} &= \Delta T_{\mathrm{ad,s}} \left\{ A_a \left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right\} f(\alpha) \\
&= \frac{H_\infty}{\phi m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} \left\{ A_a \left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right\} f(\alpha) \\
&= \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}} \left\{ A_a \left[1 + \frac{E_a}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right\} f(\alpha)
\end{aligned} \tag{13-26}$$

热分解转热爆炸时, 式 (13-25) 和式 (13-26) 分别变为

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} &= \Delta T_{\mathrm{ad,s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right) f(\alpha_\mathrm{b}) \\
&= \frac{H_\infty}{\phi m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right) f(\alpha_\mathrm{b}) \\
&= \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right) \cdot f(\alpha_\mathrm{b})
\end{aligned} \tag{13-27}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} = \Delta T_{\mathrm{ad,s}}\left\{A_a\left[1+\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b})$$
$$= \frac{H_\infty}{\phi m_\mathrm{s} C_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1+\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b})$$
$$= \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1+\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\left(1-\frac{T_0}{T_\mathrm{b}}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{b}}\right)\right\}f(\alpha_\mathrm{b}) \tag{13-28}$$

方程 (13-27) 和 (13-28) 称近似绝热条件下含能材料热分解过渡到热爆炸时的临界温升速率估算式.

一旦从实验条件知 m_s 或 M, 从热流曲线解得 H_∞ 或 Q、T_0、T_b、α_b、E_a、A_a、$f(\alpha_\mathrm{b})$ 和 C_s, 就可从方程 (13-27) 和 (13-28) 得到 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值.

将式 (13-12) 式 (13-18) 和式 (13-23) 分别代入式 (13-25) 和式 (13-26), 得

$$\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t} = \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f\left(\frac{T_\mathrm{s}-T_{0,\mathrm{s}}}{\dfrac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}}}\right) \tag{13-29}$$

$$\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t} = \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}}\left\{A_a\left[1+\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right\} f\left(\frac{T_\mathrm{s}-T_{0,\mathrm{s}}}{\dfrac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}}}\right) \tag{13-30}$$

反应开始时, $\alpha \to 0$, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n \approx 1$, $T_0 \approx T_{0,\mathrm{s}}$, 于是方程 (13-29) 和 (13-30) 变为

$$\left(\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t}\right)_0 = \frac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}} A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{0,\mathrm{s}}}\right) \tag{13-31}$$

由此可知, 反应开始时的温度为

$$T_{0,\mathrm{s}} = \frac{E_a}{R\ln\left[\dfrac{A_a\dfrac{Q}{\phi M C_\mathrm{s}}}{\left(\dfrac{\mathrm{d}T_\mathrm{s}}{\mathrm{d}t}\right)_0}\right]} \tag{13-32}$$

式中, 下标 “0” 表示反应开始时的物理量.

13.3 一级自催化放热体系 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值的估算方法[231]

单位时间内由于含能材料热分解而放出的热量 q_1 为

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{12-16}$$

式中, Q 为热分解反应的焓 ($\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$); V 为含能材料的装填体积 ($\mathrm{cm^3}$); d 为装填密度 ($\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$); M 为含能材料的摩尔质量 ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$); $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 为自催化反应速率：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_1(1-\alpha)+k_2\alpha(1-\alpha) \tag{13-33}$$

联立方程 (12-16) 和 (13-33), 得

$$q_1=\frac{QVd}{M}(1-\alpha)\left[A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)+A_2\alpha\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\right] \tag{13-34}$$

与此同时, 单位时间内因传热由反应区通过器壁向四周环境散失的热量 q_2 为

$$q_2=k'(T-T_c)S \tag{12-3}$$

式中, k' 为传热系数 ($\mathrm{J\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}}$), S 表示药柱表面积 ($\mathrm{cm^2}$); T_c 为按照线性关系 $T_c=T_o+\beta\mathrm{t}$ 确定的反应器壁和空间温度; β 表示线性加热速率 ($\mathrm{K\cdot min^{-1}}$), T_0 表示热分析曲线离开基线的温度 (K).

热爆炸发生时, 方程 (13-34) 变为

$$q_1|_{T_\mathrm{b}}=\frac{QVd}{M}(1-\alpha_\mathrm{b})(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}) \tag{13-35}$$

此处, α_b 是相应于 T_b 的 α 值, $k_{1\mathrm{b}}=A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_\mathrm{b}}\right)$, $k_{2\mathrm{b}}=A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_\mathrm{b}}\right)$, T_b 是含能材料的热爆炸温度 (K).

方程 (8-3) 变为

$$q_2|_{T_\mathrm{b}}=k'(T_\mathrm{b}-T_{\mathrm{e}0})S \tag{13-36}$$

此处, $T_{\mathrm{e}0}$ 是 $\beta\to0$ 时的 onset 温度.

根据 q_1-T、q_2-T 关系, 热分解过渡到热爆炸的充分必要条件式为

$$\begin{cases}q_1\big|_{T_\mathrm{b}}=q_2\big|_{T_\mathrm{b}} & (12\text{-}4)\\[2ex] \left.\dfrac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}}=\left.\dfrac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}} & (12\text{-}5)\end{cases}$$

方程 (13-34) 对 t 微分, 得

$$\begin{aligned}\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b},\alpha=\alpha_\mathrm{b}}=&\frac{QVd(1-\alpha_\mathrm{b})}{M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\\&\times\Bigg[-k_{1\mathrm{b}}^2+k_{2\mathrm{b}}^2\alpha_\mathrm{b}(1-2\alpha_\mathrm{b})+k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-3\alpha_\mathrm{b})\\&+\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}^2}(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}E_{a2})\Bigg]\end{aligned} \tag{13-37}$$

此处 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 是热分解转向热自燃时含能材料中的临界温升速率.

方程 (12-3) 对 t 微分, 得

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b}} = \frac{k'S}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} - \beta\right] \tag{13-38}$$

方程 (13-35)、(13-36) 和 (12-4) 联立, 得

$$\frac{QVd}{M}(1-\alpha_\mathrm{b})(k_{1\mathrm{b}} + k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}) = k'S(T_\mathrm{b} - T_{\mathrm{e}0}) \tag{13-39}$$

方程 (12-5)、(13-37) 和 (13-38) 联立, 得

$$\begin{aligned}&\frac{QVd(-\alpha_\mathrm{b})}{M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[-k_{1\mathrm{b}}^2 + k_{2\mathrm{b}}^2\alpha_\mathrm{b}(1-2\alpha_\mathrm{b}) + k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-3\alpha_\mathrm{b})\right.\\&\left.+\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}{}^2}(k_{1\mathrm{b}}E_{a1} + k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}E_{a2})\right] = \frac{k'S}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} - \beta\right]\end{aligned} \tag{13-40}$$

热爆炸开始时, $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}} \gg \beta$, 方程 (13-40) 可简化为

$$\begin{aligned}&\frac{QVd(1-\alpha_\mathrm{b})}{M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[-k_{1\mathrm{b}}^2 + k_{2\mathrm{b}}^2\alpha_\mathrm{b}(1-2\alpha_\mathrm{b}) + k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-3\alpha_\mathrm{b})\right.\\&\left.+\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}^2}(k_{1\mathrm{b}}E_{a1} + k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}E_{a2})\right] = k'S\end{aligned} \tag{13-41}$$

方程 (13-39) 和 (13-41) 联立, 得

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} = \frac{RT_\mathrm{b}^2(T_\mathrm{b} - T_{\mathrm{e}0})[-k_{1\mathrm{b}}^2 + \alpha_\mathrm{b}(1-2\alpha_\mathrm{b})k_{2\mathrm{b}}^2 + k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-3\alpha_\mathrm{b})]}{RT_\mathrm{b}^2(k_{1\mathrm{b}} + \alpha_\mathrm{b}k_{2\mathrm{b}}) - (T_\mathrm{b} - T_{\mathrm{e}0})(E_{a1}k_{1\mathrm{b}} + \alpha_\mathrm{b}E_{a2}k_{2\mathrm{b}})} \tag{13-42}$$

方程 (13-42) 称一级自催化分解转向热爆炸时的临界温升速率式.

一旦从热流曲线解得 E_{a1}、E_{a2}、A_1、A_2、$T_{\mathrm{e}0}$、T_b 和 α_b, 就可从方程 (13-42) 得到 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值.

13.4 表观经验级数自催化放热体系 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值的估算方法[232]

单位时间内由于含能材料热分解而放出的热量 q_1 为

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{12-16}$$

式中, Q 为热分解反应的焓 $(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$; V 为含能材料的装填体积 $(\mathrm{cm^3})$; d 为装填密度 $(\mathrm{g\cdot cm^{-3}})$, M 为含能材料的摩尔质量 $(\mathrm{g\cdot mol^{-1}})$; $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 为自催化反应速率：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_1(1-\alpha)^m+k_2\alpha^n(1-\alpha)^p \tag{13-43}$$

联立方程 (12-16) 和 (13-43), 得

$$q_1=\frac{QVd}{M}\left[A_1\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1-\alpha)^m+A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\alpha^n(1-\alpha)^p\right] \tag{13-44}$$

与此同时, 单位时间内因传热由反应区通过器壁向四周环境散失的热量 q_2 为

$$q_2=k'(T-T_\mathrm{c})S \tag{12-3}$$

式中, k' 为传热系数 $(\mathrm{J\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}})$, S 表示药柱表面积 $(\mathrm{cm^2})$; T_c 为按照线性关系 $T_\mathrm{c}=T_0+\beta \mathrm{t}$ 确定的反应器壁和空间温度; β 表示线性加热速率 $(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$, T_0 表示热分析曲线离开基线的温度 (K).

热爆炸发生时, 方程 (13-44) 变为

$$q_1\big|_{T_\mathrm{b}}=\frac{QVd}{M}\left[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right] \tag{13-45}$$

此处, α_b 是相应于 T_b 的 α 值, $k_{1\mathrm{b}}=A_1\exp\left(-\dfrac{E_{a1}}{RT_\mathrm{b}}\right)$, $k_{2\mathrm{b}}=A_2\exp\left(-\dfrac{E_{a2}}{RT_\mathrm{b}}\right)$, T_b 是含能材料的热爆炸温度 (K), 方程 (12-3) 变为

$$q_2\big|_{T_\mathrm{b}}=k'(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})S \tag{13-36}$$

此处, T_e0 是 $\beta\to0$ 时的 onset 温度.

根据 q_1-T、q_2-T 关系, 热分解过渡到热爆炸的充分必要条件式为

$$q_1\big|_{T_\mathrm{b}}=q_2\big|_{T_\mathrm{b}} \tag{12-4}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}}=\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T_\mathrm{b}} \tag{12-5}$$

方程 (13-44) 对 t 微分, 得

$$\begin{aligned}\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b},\alpha=\alpha_\mathrm{b}}=&QVd\Bigg[\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}^2}\left(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}E_{a2}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right)\\&+\left(k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right)\times\Big[k_{2\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\alpha_\mathrm{b}^{n-1}\\&-k_{2\mathrm{b}}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_\mathrm{b}^n-k_{1\mathrm{b}}m(1-\alpha_\mathrm{b})^{m-1}\Big]\Bigg]\Bigg/M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}\end{aligned} \tag{13-46}$$

此处 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 是热分解转向热爆炸时含能材料的临界温升速率.

方程 (12-3) 对 t 微分, 得

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_\mathrm{b}}=\frac{k'S}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}-\beta\right] \tag{13-38}$$

方程 (12-4)、(13-36) 和 (13-45) 联立, 得

$$\frac{QVd}{M}\left[k_{1\mathrm{b}}\left(1-\alpha_\mathrm{b}\right)^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n\left(1-\alpha_\mathrm{b}\right)^p\right]=k'S\left(T_\mathrm{b}-T_{\mathrm{e}0}\right) \tag{13-47}$$

方程 (12-5)、(13-38) 和 (13-46) 联立, 得

$$\begin{aligned}&QVd\Bigg[\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}^2}\left(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2b}E_{a2}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right)+\left(k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m\right.\\&\left.+\,k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right)\left[k_{2\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\alpha_\mathrm{b}^{n-1}-k_{2\mathrm{b}}p(1-\alpha_\mathrm{b})^{p-1}\alpha_\mathrm{b}^n\right.\\&\left.-\,k_{1\mathrm{b}}m(1-\alpha_\mathrm{b})^{m-1}\right]\Bigg]\Bigg/M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}=\frac{k'S}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}-\beta\right]\end{aligned} \tag{13-48}$$

热爆炸开始时, $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}\gg\beta$, 方程 (13-48) 可简化为

$$\begin{aligned}&QVd\Bigg[\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}}{RT_\mathrm{b}^2}(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}E_{a2}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p)+(k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m\\&+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p)\cdot[k_{2\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\alpha_\mathrm{b}^{n-1}-k_{2\mathrm{b}}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_\mathrm{b}^n\\&-k_{1\mathrm{b}}m(1-\alpha_\mathrm{b})^{m-1}]\Bigg]\Bigg/M(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}=k'S\end{aligned} \tag{13-49}$$

方程 (13-47) 和 (13-49) 联立, 得

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}\\&=\frac{(T_\mathrm{b}-T_{\mathrm{e}0})[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p][k_{2\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\alpha_\mathrm{b}^{n-1}-k_{2\mathrm{b}}p\cdot(1-\alpha_\mathrm{b})^{p-1}\alpha_\mathrm{b}^n-k_{1\mathrm{b}}m(1-\alpha_\mathrm{b})^{m-1}]}{[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p]-(T_\mathrm{b}-T_{\mathrm{e}0})\left[k_{1\mathrm{b}}\frac{E_{a1}}{RT_\mathrm{b}^2}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\frac{E_{a2}}{RT_\mathrm{b}^2}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right]}\end{aligned} \tag{13-50}$$

方程 (13-50) 称表观经验级数自催化分解转向热爆炸时的临界温升速率式.

一旦从热流曲线解得 E_{a1}、E_{a2}、A_1、A_2、$T_{\mathrm{e}0}$、T_b、α_b、m、n 和 p, 就可从方程 (13-50) 得到 $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}$ 值. 当 $m=n=p=1$ 时, 方程 (13-50) 变为方程 (13-42) , 表明方程 (13-42) 是方程 (13-50) 的一个特例.

13.5 绝热条件下至爆时间的估算方法[233]

由绝热条件下, n 级放热分解反应体系的 t-T 变化关系式

$$C\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = Q'(1-\alpha)^n A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{13-51}$$

可知体系最大温升速率到达时间 (或至炸时间)

$$t = \int_0^{\mathrm{t}} \mathrm{d}t = \int_{T_0}^{T} \frac{C\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{Q'A(1-\alpha)^n}\mathrm{d}T \tag{13-52}$$

式中, C 为反应物的比热容 $(\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1})$; Q' 为反应物的放热量 $(\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1})$;

$$\alpha = \int_{T_0}^{T} \frac{C}{Q'}\mathrm{d}T \tag{13-53}$$

(1) 对 $n=0$, $C=\mathrm{constant}$, $Q'=\mathrm{constant}$ 的反应体系, 由式 (13-52), 得

$$\begin{aligned}
t_1 &= \frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&\approx \frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\left(1+\frac{E}{R}\frac{1}{T}+\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T^2}+\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^3}+\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^4}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{C}{Q'A}\left(T+\frac{E}{R}\ln T-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3}\right)\Bigg|_{T_0}^{T} \\
&= \frac{C}{Q'A}\left[\left(T+\frac{E}{R}\ln T-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3}\right)\right. \\
&\quad\left.-\left(T_0+\frac{E}{R}\ln T_0-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T_0}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T_0^3}-\cdots\right)\right]
\end{aligned} \tag{13-54}$$

或

$$\begin{aligned}
t_1 &= \frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&\xlongequal[u_0=\frac{E}{RT_0}]{\text{令}u=\frac{E}{RT}} \frac{C}{Q'A}\int_{u_0}^{u}\mathrm{e}^u\left(-\frac{E}{R}\frac{1}{u^2}\right)\mathrm{d}u = -\frac{CE}{Q'AR}\int_{u_0}^{u}\frac{\mathrm{e}^u}{u^2}\mathrm{d}u \\
&= \frac{CE}{Q'AR}\int_{u}^{u_0}\frac{\mathrm{e}^u}{u^2}\mathrm{d}u = \frac{CE}{Q'AR}\int_{u}^{u_0}\frac{1}{u^2}\mathrm{d}\mathrm{e}^u = \frac{CE}{Q'AR}\left\{\left[\frac{\mathrm{e}^u}{u^2}\right]_u^{u_0}-\int_u^{u_0}\mathrm{e}^u\mathrm{d}u^2\right\} \\
&= \frac{CR}{Q'AE}\left[T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)-T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right]-\frac{CE}{Q'AR}\int_u^{u_0}\mathrm{e}^u(-2)u^{-3}\mathrm{d}u
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{CR}{Q'AE}\left[T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) - T\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)\right] + \frac{CE}{Q'AR}\left\{\left[\frac{2}{u^3}\mathrm{e}^u\right]_u^{u_0} + \int_u^{u_0}\mathrm{e}^u\mathrm{d}\frac{2}{u^3}\right\} \\
&\approx \frac{CR}{Q'AE}\left[T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) - T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right] \qquad (13\text{-}55)
\end{aligned}
$$

一旦从热流曲线解得 C、Q'、E、A, 从 β_i, T_{0i}(或 $T_{\mathrm{e}i}$), $T_{\mathrm{p}i}$ $(i = 1, 2, \cdots, L)$ 数据算得 $\beta \to 0$ 时的 T_{00}(或 $T_{\mathrm{e}0}$), $T_{\mathrm{p}0}$, 并视前者为积分下限温度, 后者为积分上限温度, 就可从方程 (13-54) 和 (13-55) 得到 t_1 值.

对 $T \gg T_0$ 的反应体系, 式 (13-55) 可化简为 Semenov 公式

$$
t_1 = \frac{CR}{Q'AE}T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \qquad (13\text{-}56)
$$

$$
\ln t = \ln\left(\frac{CRT_0^2}{Q'AE}\right) + \frac{E}{RT} \approx \mathrm{constant} + \frac{E}{RT} \qquad (13\text{-}57)
$$

(2) 对 $n = 0$, $Q' = \mathrm{constant}$, $C = a + bT$ 的反应体系, 式 (13-52) 可简化为

$$
t_2 = \int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)}{Q'A}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \qquad (13\text{-}58)
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{Q'A}\int_{T_0}^{T}(a+bT)\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{a}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{b}{2Q'A}\int_{T_0}^{T}T\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{a}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{b}{2Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T^2 \\
&= \frac{a}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{b}{2Q'A}\left[\left(T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right)\Big|_{T_0}^{T}\right. \\
&\quad \left. + \int_{T_0}^{T}T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\mathrm{d}T\right] = \left(\frac{a}{Q'A} + \frac{bE}{2Q'AR}\right)\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&\quad + \frac{b}{2QA}\left(T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right) - T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)\right) \qquad (13\text{-}59)
\end{aligned}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)T &= \int_{T_0}^{T}\left(1 + \frac{E}{R}\frac{1}{T} + \frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T^2} + \frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^3} + \frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^4} + \cdots\right)\mathrm{d}T \\
&= \left(T + \frac{E}{R}\ln T - \frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T} - \frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2} - \frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3} - \cdots\right)\Big|_{T_0}^{T}
\end{aligned}
$$

$$=\left(T+\frac{E}{R}\ln T-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3}-\cdots\right)$$
$$-\left(T_0+\frac{E}{R}\ln T_0-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T_0}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T_0^3}-\cdots\right)$$

一旦从热流曲线解得 a, b, Q', A, E, 从 β_i, T_{0i}(或 T_{ei}), $T_{pi}(i=1,2,\cdots,L)$ 数据算得 $\beta\to 0$ 时的 T_{00}(或 T_{e0}), T_{p0}, 并视前者为积分下限温度, 后者为积分上限温度, 就可以从方程 (13-59) 得到 t_2 值.

(3) 对 $n=1$, $C=\text{constant}$, $Q'=\text{constant}$ 的反应体系, 由式 (13-52), 知

$$t_3=\frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\frac{\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{1-\alpha}\mathrm{d}T\approx\frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}(1+\alpha)\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\alpha\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\left(\int_{T_0}^{T}\frac{C}{Q'}\mathrm{d}T\right)\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\left[\frac{C}{Q'}(T-T_0)\right]\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\left[\int_{T_0}^{T}\frac{C}{Q'}T\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T-\int_{T_0}^{T}\frac{C}{Q'}T_0\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\right]$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\left[\frac{1}{2}\int_{T_0}^{T}\frac{C}{Q'}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T^2-\frac{CT_0}{Q'}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\right]$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\left\{\frac{C}{2Q'}\left[T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right]\Bigg|_{T_0}^{T}+\int_{T_0}^{T}T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\mathrm{d}T\right\}$$
$$-\frac{CT_0}{Q'}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{Q'A}\left\{\frac{C}{2Q'}\left[T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)-T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)\right]+\frac{E}{R}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\right\}$$
$$-\frac{CT_0}{Q'}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$=t_1+\frac{C}{2Q'}\left\{\frac{C}{Q'A}\left[T^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)-T_0^2\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right]+\left(\frac{E}{R}-2T_0\right)\right\}t_1\qquad(13\text{-}60)$$

一旦从热流曲线解得 a, b, Q', A, E, 从 β_i, T_{0i}(或 T_{ei}), $T_{pi}(i=1,2,\cdots,L)$ 数据

算得 $\beta \to 0$ 时的 T_{00}(或 T_{e0}), T_{p0}, 并视前者为积分下限温度, 后者为积分上限温度, 就可以从方程 (13-60) 得到 t_3 值.

(4) 对 $n=1$, $Q'=\text{constant}$, $C=a+bT$ 的反应体系

$$
\begin{aligned}
t_4 &= \frac{1}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\frac{a+bT}{1-\alpha}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{1}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{\left[1-\displaystyle\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)}{Q'}\mathrm{d}T\right]}\mathrm{d}T \\
&= \frac{1}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{\left[1-\dfrac{1}{Q'}\displaystyle\int_{T_{00\text{ or e0}}}^{T_{\mathrm{p0}}}(a+bT)\mathrm{d}T\right]}\mathrm{d}T \\
&= \frac{1}{Q'A}\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)\exp\left(\dfrac{E}{RT}\right)}{\left\{1-\dfrac{1}{Q'}\left[a(T_{\mathrm{p0}}-T_{\mathrm{e0}})+\dfrac{b}{2}(T_{\mathrm{p0}}^2-T_{\mathrm{e0}}^2)\right]\right\}}\mathrm{d}T
\end{aligned}
\tag{13-61}
$$

一旦从热流曲线解得 a, b, Q', A, E, 从 β_i, T_{0i}(或 $T_{\mathrm{e}i}$), $T_{\mathrm{p}i}(i=1,2,\cdots,L)$ 数据算得 $\beta \to 0$ 时的 T_{00}(或 T_{e0}), T_{p0}, 并视前者为积分下限温度, 后者为积分上限温度, 就可以从方程 (13-61) 得到 t_4 值.

习 题

[13-1] 证明一级自催化分解转向热爆炸时的临界温升速率方程是表观经验级数自催化分解转向热爆炸时的临界温升速率方程的一个特例.

[13-2] 根据非等温 DSC 测得硝化棉 (13.86% N) 放热分解反应的 β-T_{e} 关系数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	$T_{\mathrm{e}}/\mathrm{K}$
1.025	450.55
2.065	457.85
5.183	465.40
10.82	473.75
18.02	481.40

和单一非等温 DSC 曲线的 T-α 关系数据：

No.	T/K	α_i	No.	T/K	α_i
1	430.65	0.0002	3	433.65	0.0006
2	432.15	0.0005	4	435.15	0.0008

续表

No.	T/K	α_i	No.	T/K	α_i
5	436.65	0.0010	28	471.15	0.0405
6	438.15	0.0012	29	472.65	0.0477
7	439.65	0.0015	30	474.15	0.0563
8	441.15	0.0019	31	475.65	0.0669
9	442.65	0.0023	32	477.15	0.0800
10	444.15	0.0025	33	478.65	0.0970
11	445.65	0.0031	34	480.15	0.1193
12	447.15	0.0037	35	481.15	0.1360
13	448.65	0.0044	36	481.25	0.1376
14	450.15	0.0052	37	481.35	0.1393
15	451.65	0.0059	38	481.45	0.1409
16	453.15	0.0069	39	481.55	0.1426
17	454.65	0.0079	40	481.65	0.1443
18	456.15	0.0091	41	481.75	0.1459
19	457.65	0.0104	42	481.85	0.1476
20	459.15	0.0121	43	481.95	0.1492
21	460.65	0.0141	44	482.05	0.1509
22	462.15	0.0164	45	482.15	0.1525
23	463.65	0.0188	46	482.25	0.1917
24	465.15	0.0218	47	482.35	0.2408
25	466.65	0.0254	48	482.45	0.2899
26	468.15	0.0297	49	482.55	0.3390
27	469.65	0.0346	50	482.65	0.4127

(1) 求 $\beta \to 0$ 时的 T_{e0}, 分解反应的活化能 E_{e0}, 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_{b} 及与 T_{b} 对应的分解深度 α_{b}.

(2) 估算硝化棉 (13.86% N) 的一级自催化分解反应动力学参数 E_{a1}、E_{a2}、A_1 和 A_2.

(3) 写出描述该反应的速率表达式.

(4) 估算该一级自催化分解反应过渡到热爆炸的临界温升速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{\mathrm{b}}}$ 值.

[13-3] 根据非等温 DSC 测得硝化棉 (13.54% N) 放热分解反应的 β-T_{e} 关系数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_{e}/K
1.015	451.95
2.044	458.90
5.182	465.45
11.68	472.65
18.02	480.95

和单一非等温 DSC 曲线的 T-α 关系数据：

No.	T/K	α_i
1	385.32	0.0028
2	390.49	0.0029
3	400.63	0.0033
4	405.58	0.0038
5	410.48	0.0048
6	415.42	0.0049
7	425.36	0.0054
8	430.38	0.0063
9	435.44	0.0075
10	440.50	0.0082
11	445.51	0.0107
12	450.55	0.0146
13	455.55	0.0201
14	460.60	0.0287
15	465.66	0.0441
16	470.81	0.0749
17	476.21	0.1518
18	482.25	0.3388

(1) 求 $\beta \to 0$ 时的 T_{e0}, 分解反应的活化能 E_{e0}, 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b 及与 T_b 对应的分解深度 α_b.

(2) 估算硝化棉 (13.54% N) 的一级自催化分解反应动力学参数 E_{a1}、E_{a2}、A_1 和 A_2.

(3) 写出描述该反应的速率表达式.

(4) 估算该一级自催化分解反应过渡到热爆炸的临界温升速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}$ 值.

[13-4] 依据非等温 DSC 测得高氮量硝化棉 (14.14% N) 放热分解反应的 β-T_e 关系数据：

$\beta/(\mathrm{K \cdot min^{-1}})$	T_e/K
1.059	451.20
2.211	457.90
5.202	465.70
10.78	473.40
21.39	481.70

和单一热分析曲线上不同温度 T 对应的反应深度数据：

No.	T/K	α
1	367.87	0.033
2	371.99	0.034
3	376.19	0.035
4	380.37	0.036
5	384.64	0.037
6	388.99	0.038

续表

No.	T/K	α
7	393.34	0.039
8	397.76	0.040
9	402.26	0.042
10	406.72	0.043
11	411.24	0.044
12	415.78	0.045
13	420.28	0.047
14	424.80	0.048
15	429.32	0.049
16	433.82	0.051
17	438.33	0.052
18	442.80	0.054
19	447.27	0.056
20	451.75	0.059
21	456.22	0.062
22	460.71	0.067
23	465.20	0.075
24	469.73	0.088
25	474.33	0.110
26	479.03	0.156
27	484.06	0.262
28	489.61	0.492

(1) 求 $\beta \to 0$ 时的 T_{e0}, 分解反应的活化能 E_{e0}, 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b 及与 T_b 对应的分解深度 α_b.

(2) 估算硝化棉 (14.14% N) 的一级自催化分解反应动力学参数 E_{a1}、E_{a2}、A_1 和 A_2.

(3) 写出描述该反应的速率表达式.

(4) 估算该一级自催化分解反应过渡到热爆炸的临界温升速率 $\left(\dfrac{dT}{dt}\right)_{T_b}$ 值.

[13-5] 依据表中列出的硝化棉 (12.97% N) 放热分解反应的非等温 DSC 的 β-T_e 关系数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_e/K
1.031	451.95
2.146	458.90
5.131	465.45
10.59	472.65
21.59	481.45

和单一非等温 DSC 曲线的 T-α 关系数据：

No.	T/K	α	No.	T/K	α	No.	T/K	α	No.	T/K	α
1	355.49	0.0305	7	383.55	0.0335	13	429.60	0.0401	19	464.92	0.0721
2	360.23	0.0313	8	388.86	0.0343	14	434.65	0.0415	20	470.04	0.0986
3	364.69	0.0315	9	409.68	0.0346	15	439.70	0.0433	21	475.38	0.1618
4	369.04	0.0321	10	414.69	0.0352	16	449.76	0.0449	22	481.19	0.3128
5	373.62	0.0323	11	419.61	0.0364	17	454.79	0.0503			
6	378.47	0.0327	12	424.60	0.0394	18	459.86	0.0586			

(1) 求 $\beta \to 0$ 时的 T_{e0}, 分解反应的活化能 E_{e0}, 热分解过渡到热爆炸的临界温度 T_b 及与 T_b 对应的分解深度 α_b.

(2) 估算硝化棉 (12.97% N) 的一级自催化分解反应动力学参数 E_{a1}、E_{a2}、A_1 和 A_2.

(3) 写出描述该反应的速率表达式.

(4) 估算该一级自催化分解反应过渡到热爆炸的临界温升速率 $\left(\dfrac{dT}{dt}\right)_{T_b}$ 值.

[13-6] 已知 3, 4- 双 -(4′- 硝基呋咱 -3′- 基)-2- 氧化呋咱 (BNFOF) 放热自催化分解反应的非等温 DSC 的 β-T_e 关系数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K
2	230.63
10	248.84
15	255.95
20	265.07

和单一非等温 DSC 曲线的 T-α 关系数据：

数据点	T/℃	α	$(dH/dt)/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(d\alpha/dT)\times 10^{-3}/\mathrm{K^{-1}}$	数据点	T/℃	α	$(dH/dt)/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(d\alpha/dT)\times 10^{-3}/\mathrm{K^{-1}}$
1	225	0.0010	0.0890	0.0001	18	242	0.0222	1.4062	0.0023
2	226	0.0013	0.1068	0.0002	19	243	0.0249	1.5308	0.0025
3	227	0.0016	0.1602	0.0003	20	244	0.0280	1.6732	0.0027
4	228	0.0021	0.1958	0.0003	21	245	0.0312	1.8156	0.0030
5	229	0.0026	0.2492	0.0004	22	246	0.0347	1.9758	0.0032
6	230	0.0033	0.3204	0.0005	23	247	0.0384	2.1538	0.0035
7	231	0.0041	0.3738	0.0006	24	248	0.0425	2.3318	0.0038
8	232	0.0049	0.4450	0.0007	25	249	0.0469	2.5507	0.0042
9	233	0.0060	0.5162	0.0008	26	250	0.0516	2.7768	0.0045
10	234	0.0071	0.6052	0.0010	27	251	0.0567	2.9975	0.0049
11	235	0.0084	0.6764	0.0011	28	252	0.0622	3.1559	0.0052
12	236	0.0099	0.7654	0.0013	29	253	0.0678	3.2627	0.0053
13	237	0.0115	0.8366	0.0014	30	254	0.0733	3.3838	0.0055
14	238	0.0132	0.9256	0.0015	31	255	0.0790	3.5831	0.0059
15	239	0.0151	1.0324	0.0017	32	256	0.0851	3.8911	0.0064
16	240	0.0173	1.1570	0.0019	33	257	0.0920	4.3201	0.0071
17	241	0.0196	1.2816	0.0021	34	258	0.0998	4.7775	0.0078

续表

数据点	T/℃	α	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)$/ $(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)\times$ $10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$	数据点	T/℃	α	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)$/ $(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)\times$ $10^{-3}/\mathrm{K}^{-1}$
35	259	0.1083	5.2225	0.0085	46	270	0.2354	9.6049	0.0157
36	260	0.1176	5.6319	0.0092	47	271	0.2517	9.9128	0.0162
37	261	0.1274	6.0022	0.0098	48	272	0.2687	10.285	0.0168
38	262	0.1378	6.3653	0.0104	49	273	0.2862	10.662	0.0174
39	263	0.1488	6.7533	0.0110	50	274	0.3043	11.020	0.0180
40	264	0.1603	7.1859	0.0117	51	275	0.3230	11.339	0.0185
41	265	0.1728	7.6576	0.0125	52	276	0.3423	11.616	0.0190
42	266	0.1862	8.1506	0.0133	53	277	0.3619	11.837	0.0193
43	267	0.2005	8.6134	0.0141	54	278	0.3820	11.999	0.0196
44	268	0.2154	8.9659	0.0146	55	279	0.4025	12.095	0.0198
45	269	0.2269	9.2880	0.0152	56	280	0.4232	12.129	0.0198

注：T_0=217.20℃; H_0=3673.90 mJ; β=0.1666℃·s^{-1}.

(1) 试求 $\beta\to 0$ 时的 T_{e0}, 分解反应的 E_{e0}, 热爆炸的临界温度 T_{b}, 及与 T_{b} 对应的分解深度 α_{b}.

(2) 估算 BNFOF 的经验级数自催化分解反应动力学参数 E_{a1}、E_{a2}、A_1、A_2、m、n 和 p.

(3) 提出描述该反应的动力学方程.

(4) 估算该经验级数自催化分解反应过渡到热爆炸的临界温升速率 $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{\mathrm{b}}}$ 值.

[13-7]　已知 DADE 的非等温 DSC 数据：β_i, T_{0i}, $T_{\mathrm{e}i}$, $T_{\mathrm{p}i}(i=1,2,3,4)$

$\beta/(℃\cdot\mathrm{min}^{-1})$	2.5	5	10	20
T_0/℃	197.68	198.45	196.99	197.36
T_{e}/℃	209.23	207.32	213.60	215.64
T_{p}/℃	218.69	220.23	225.93	229.73

热化学数据：分解热 $Q=502.2\mathrm{J\cdot g^{-1}}$ 和热物性数据比热容 $c_{\mathrm{p}}=0.2690+0.003\ 096\ 8T$ $(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})$

(1) 求 $\beta\to 0$ 时的 T_0 和 T_{p} 值：T_{00} 和 T_{p0};

(2) 若不同 β 条件下达到 T_{p} 时有相同的分解深度, 试问分解反应的表观活化能 E_{k} 和表观指前因子 A_{K} 各是多少？

(3) 若 DADE 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 试问 $n=1$ 时 DADE 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少. 若 $n=0$, 绝热至爆时间又是多少.

[13-8]　已知 RDX 的热分解数据：$T_{00}=460\mathrm{K}$, $T_{\mathrm{p0}}=500\mathrm{K}$, $E_{\mathrm{k}}=197\ 175\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$, $A_{\mathrm{K}}=10^{18.31}\mathrm{s^{-1}}$, 分解热 $Q=2092\mathrm{J\cdot g^{-1}}$ 和热物性数据比热容 $c_{\mathrm{p}}=0.1464+0.003\ 012T(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})$, 若 RDX 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 试问 $n=1$ 时 RDX 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少. 若 $n=0$, 绝热至爆时间又是多少.

附　　录

附录 I　习题答案

第 1 章　热分析动力学概论

[1-1] [234]　(1) 程序温度下, 测量物质的物理性质 (能量、质量等) 与温度 (或时间) 的关系的一类技术称热分析.

(2) 程序温度对时间的变化率称升温速率 ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 或 β).

(3) 程序温度下, 测量物质的质量与温度的关系的技术称热重法 (TG).

(4) 由热重法得到的记录曲线称 TG 曲线.

(5) 取得 TG 曲线对温度 (或时间) 的一阶微商的技术叫微商热重法 (DTG).

(6) 程序温度下, 测量物质和参比物的温度差与温度的关系的技术称差热分析 (DTA).

(7) 由差热分析得到的记录曲线叫 DTA 曲线.

(8) 程序温度下, 测量输入到物质和参比物的功率差与温度的关系的技术称差示扫描量热法 (DSC).

(9) 由差示扫描量热法得到的记录曲线称 DSC 曲线.

(10) DTA 曲线或 DSC 曲线上相应 $\Delta T \approx 0$ 或 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t = 0$ 的部分称基线.

(11) 峰前沿最大斜率点的切线与外推基线的交点称外推始点 (extrapolated onset).

(12) 热分析曲线离开基线的温度称起始温度.

(13) 对应外推始点的温度 (temperature of the extrapolated onset) 称外推起始温度.

(14) 峰顶的温度称峰温.

(15) 热分析曲线回到基线的温度称终止温度.

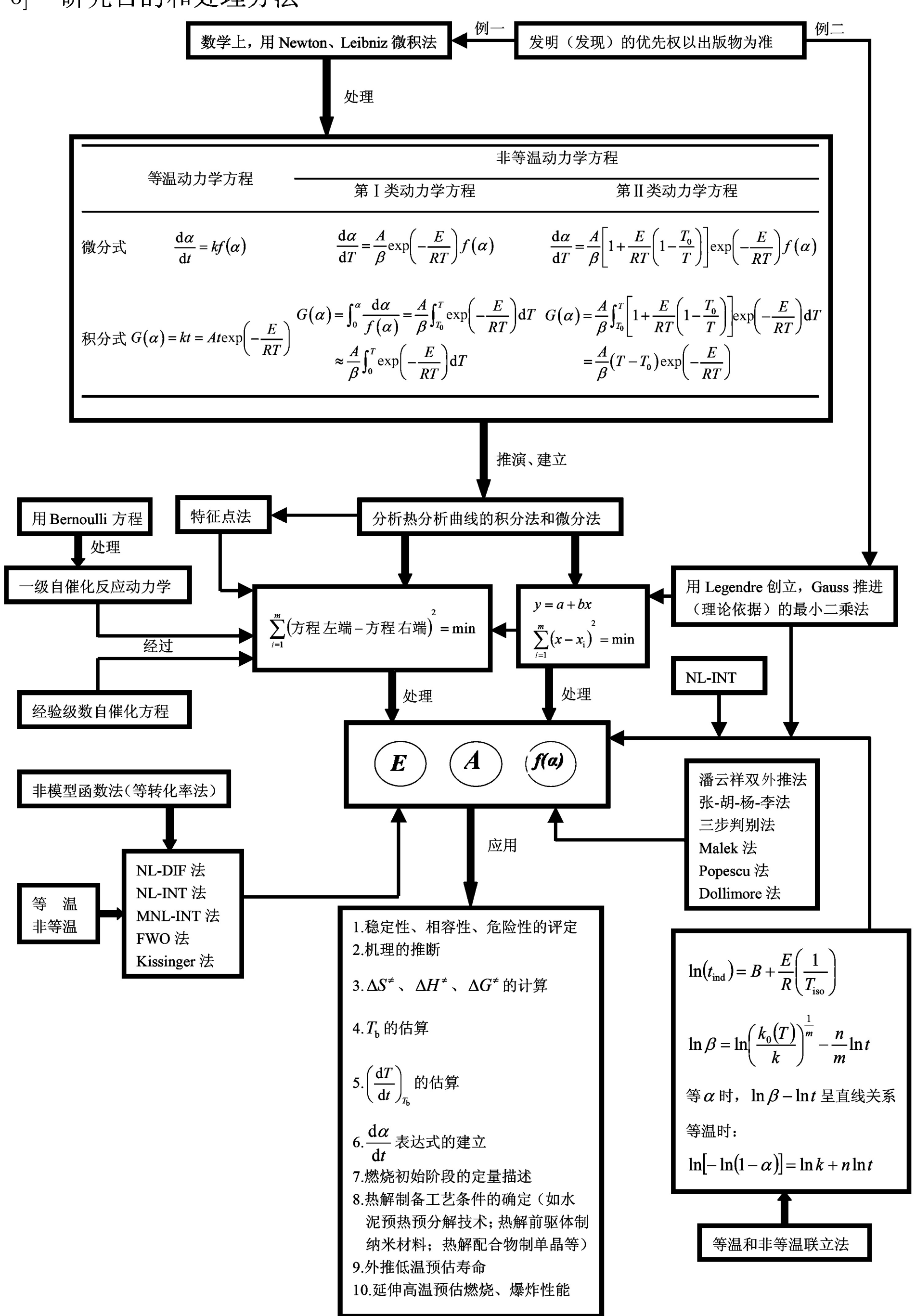
[1-2]　根据化学反应的放热速度研究反应动力学的分支学科称热化学动力学或热动力学. 用热分析技术研究物质的物理变化或化学变化的速率和机理的分支学科称热分析动力学.

[1-3]　从热动力学和热分析动力学获得物质物理和化学变化所遵循的机理和动力学参数 (活化能 E 和指前因子 A).

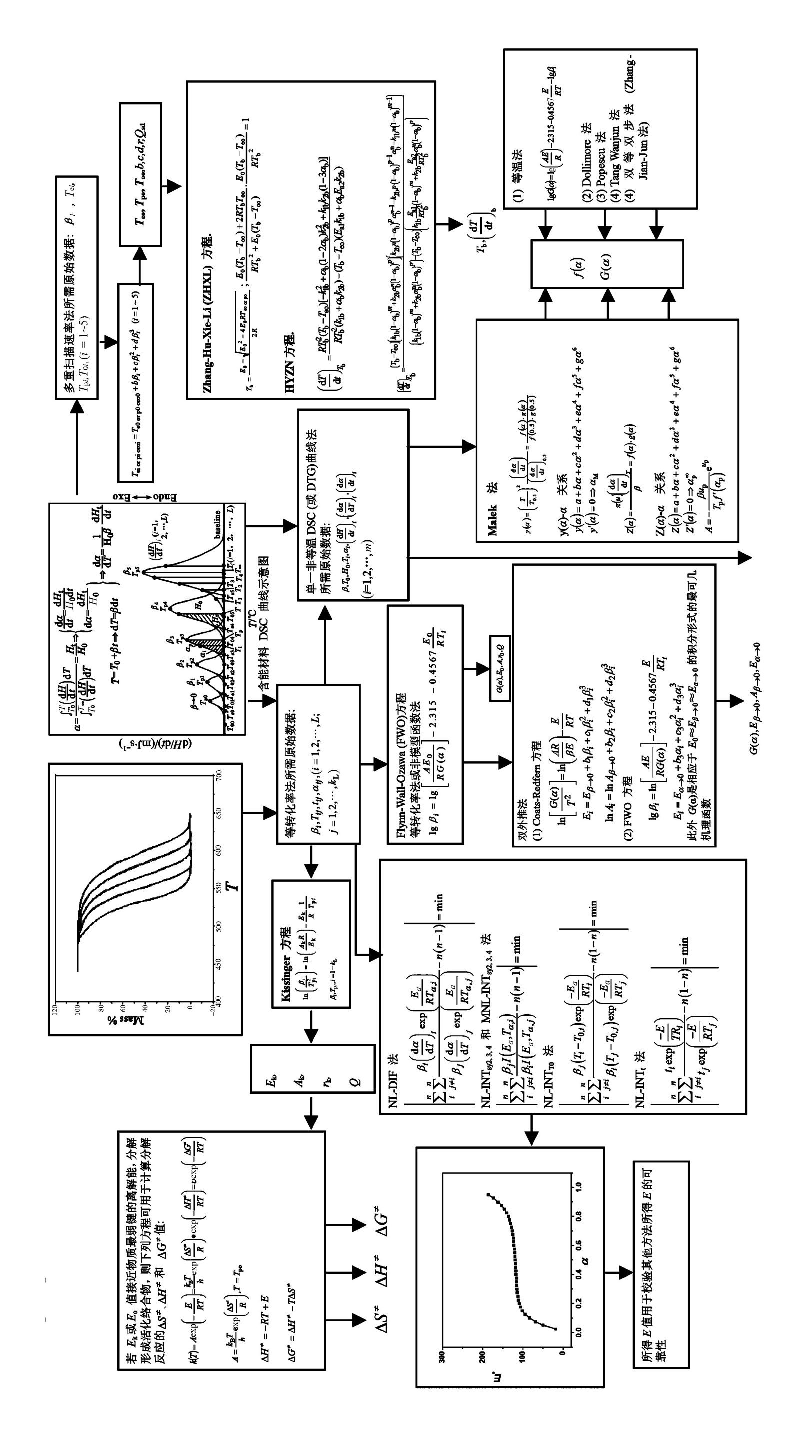
[1-4]　$h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha)$

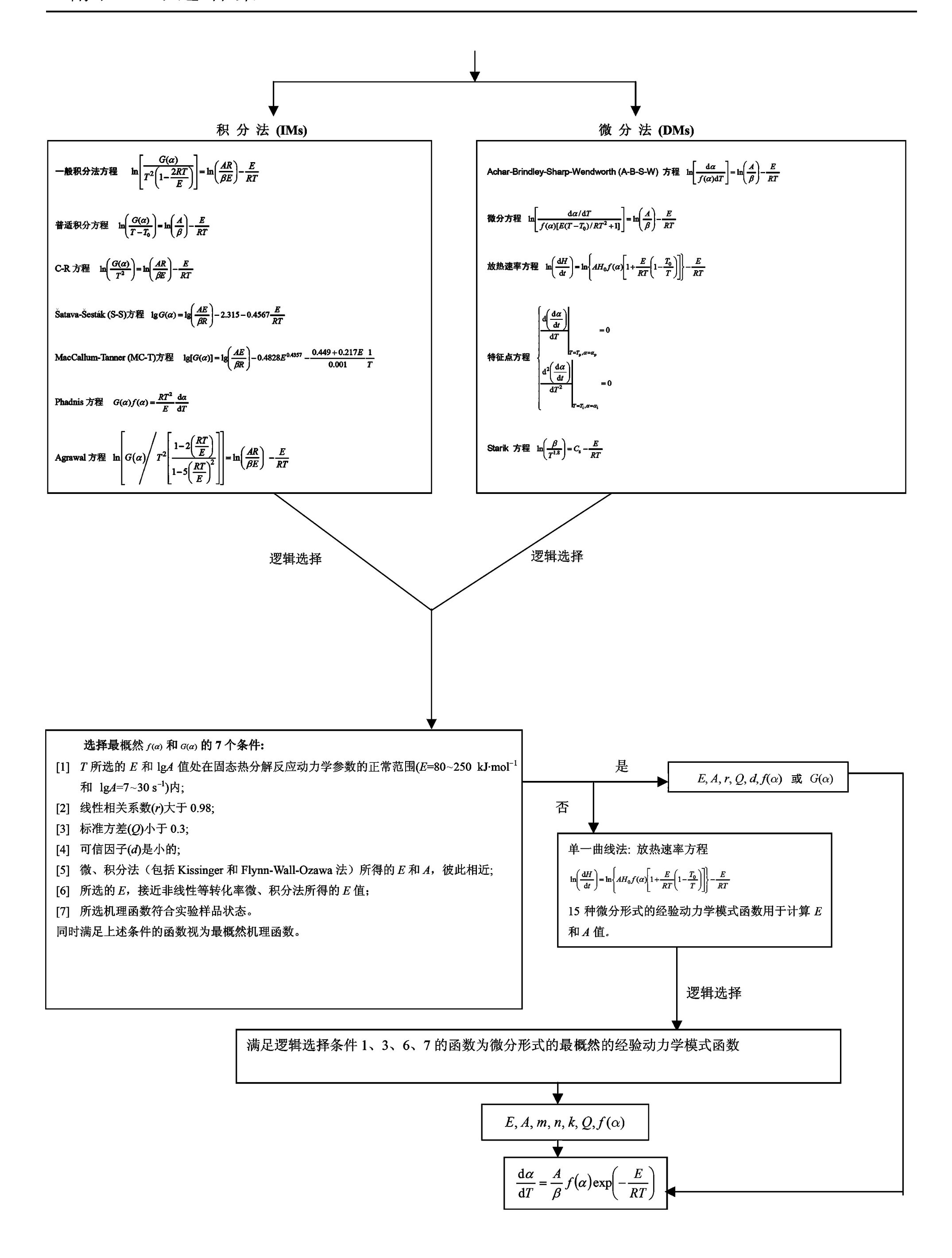
[1-5]　$\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = k(T)f(c) \xrightarrow[\beta=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t]{c\to\alpha} \mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = (1/\beta)k(T)f(\alpha)$

[1-6]　研究目的和处理方法



[1-7]　确定动力学三因子的技术途径





[1-8] 对一个扫描速率下测得的一条 TA 曲线进行动力学分析的方法, 称单一扫描速率法. 对不同扫描速率法下测得的多条 TA 曲线进行动力学分析的方法,

称多重扫描速率法. 对不同扫描速率法下测得的多条 TA 曲线上同一 α 处的数据进行动力学分析的方法, 称等转化率法, 由于该法不涉及动力学模式函数, 因此又称无模式函数法.

[1-9] 动力学分析的误差来源：

(1) 忽视了实验条件 (试样量、颗粒大小、压力气氛、气体流速等) 对热分析曲线的影响.

(2) 样品产生的热效应破坏了线性升温的条件.

(3) 用于动力学分析的数据点太少.

(4) 用积分法处理实验数据时, 滥用了温度积分近似式, 忽视了每种近似式导出时的 E/RT 范围.

(5) 误用了动力学模式函数.

(6) 忽略了研究体系的复杂性.

[1-10] 非等温动力学方程 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T=\dfrac{A}{\beta}\exp\Big(-\dfrac{E}{RT}\Big)f(\alpha)$ 中的 A、E 和 $f(\alpha)$ 称 “动力学三因子”.

第 2 章　热分析动力学方程

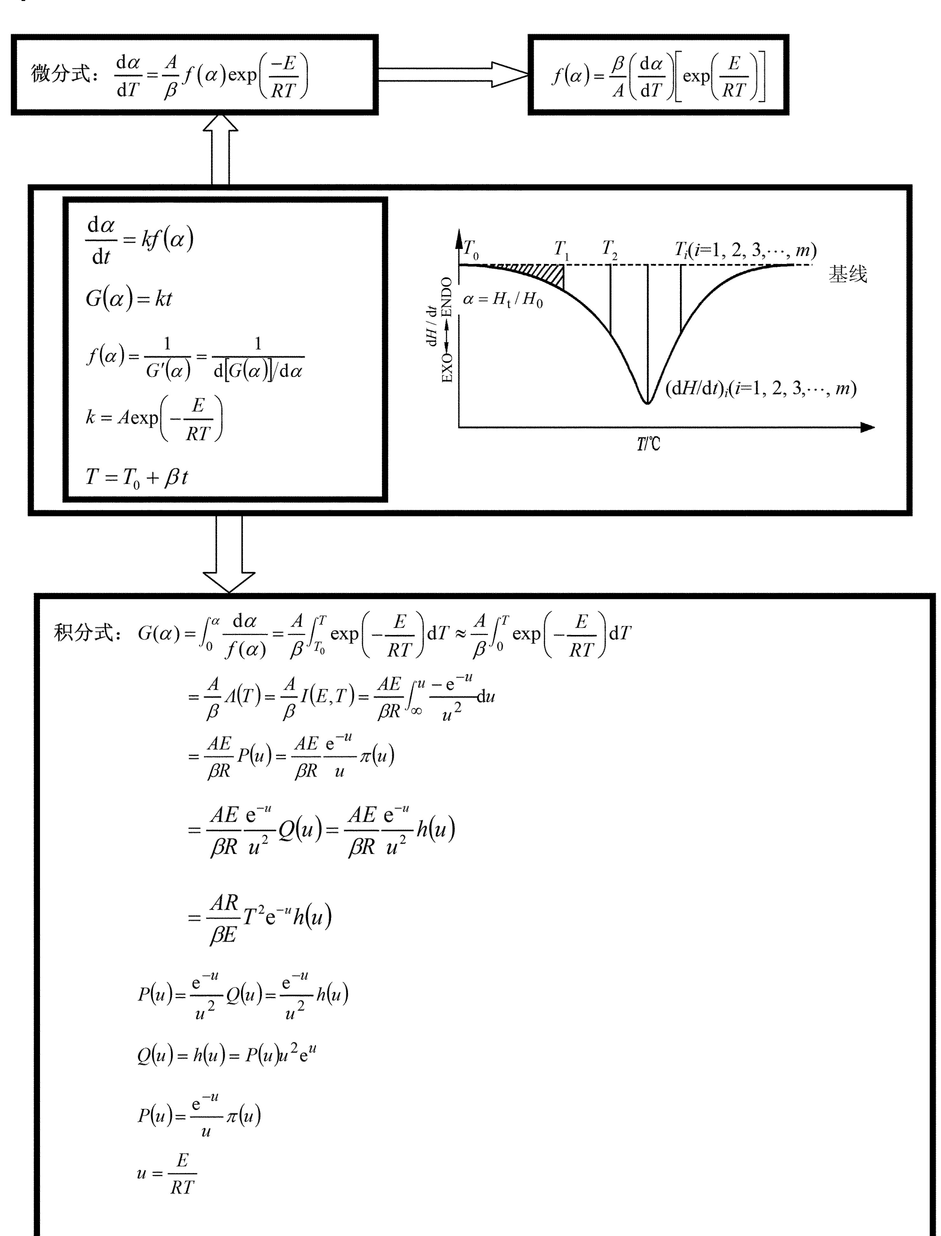
[2-1] 由 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=f(\alpha)A\Big[1+\dfrac{E}{RT^2}(T-T_0)\Big]\exp\Big(-\dfrac{E}{RT}\Big)$, 知

$$
\begin{aligned}
\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=G(\alpha)&=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\Big[1+\frac{E}{RT}\Big(1-\frac{T_0}{T}\Big)\Big]\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T\\
&=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\Big(1+\frac{E}{RT}-\frac{ET_0}{RT^2}\Big)\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T\\
&=\frac{A}{\beta}\Big[\int_{T_0}^{T}\Big(1+\frac{E}{RT}\Big)\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T-\int_{T_0}^{T}\frac{ET_0}{RT^2}\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\mathrm{d}T\Big]\\
&\xlongequal{\text{令}u=\frac{E}{RT},u_0=\frac{E}{RT_0}}\frac{A}{\beta}\Big[\int_{u_0}^{u}\Big(1+u\Big)\mathrm{e}^{-u}\Big(-\frac{E}{R}\frac{1}{u^2}\Big)\mathrm{d}u-\int_{u_0}^{u}T_0\Big(-\mathrm{e}^{-u}\Big)\mathrm{d}u\Big]\\
&=\frac{A}{\beta}\Big[\frac{E}{R}\int_{u_0}^{u}\Big(\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}+\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\Big)\mathrm{d}u+T_0\Big(\mathrm{e}^{-u_0}-\mathrm{e}^{-u}\Big)\Big]\\
&=\frac{A}{\beta}\Big[\frac{E}{R}\Big(\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u_0}\Big)+T_0\Big(\mathrm{e}^{-u_0}-\mathrm{e}^{-u}\Big)\Big]\\
&=\frac{A}{\beta}\Big(T-T_0\Big)\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)
\end{aligned}
$$

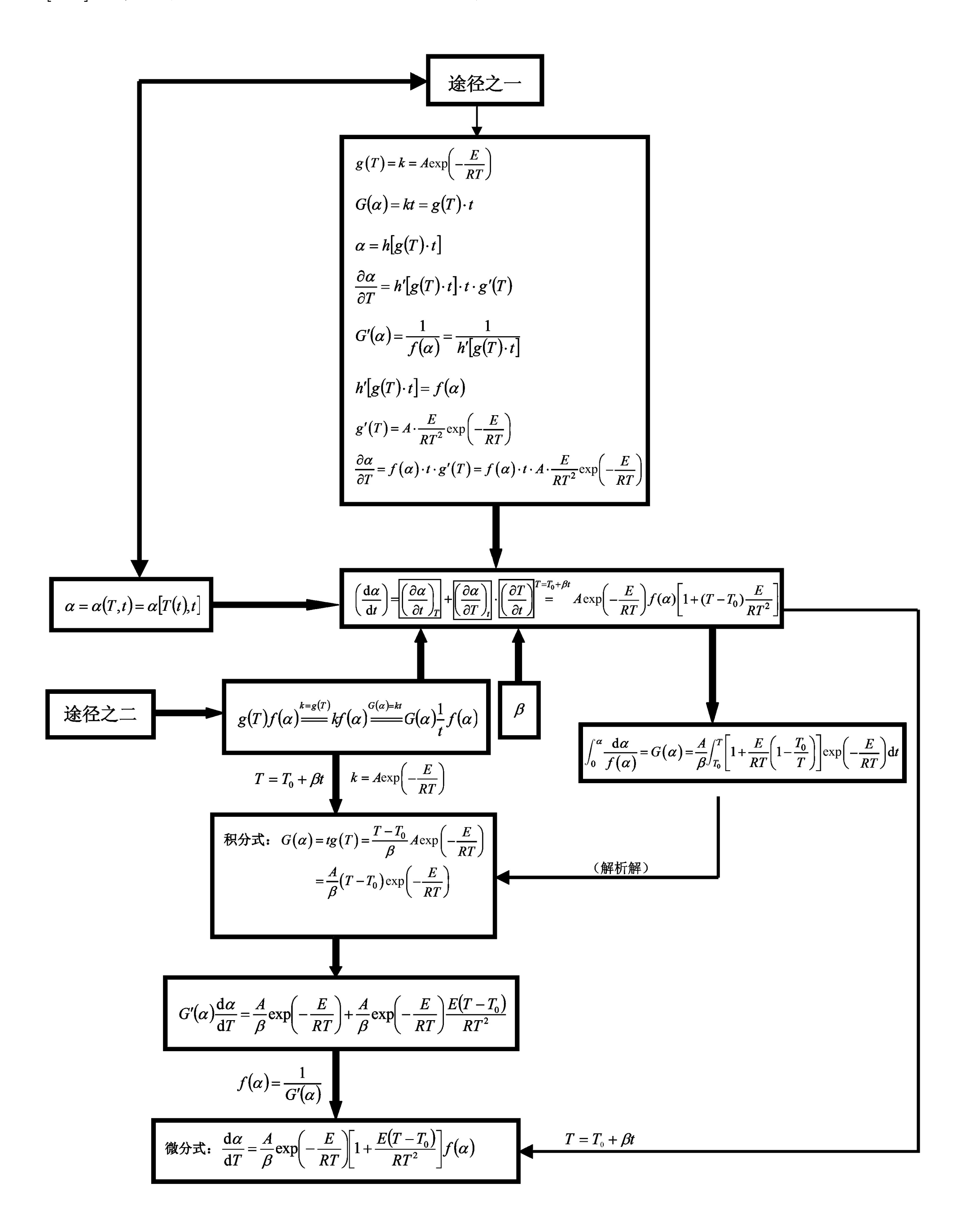
[2-2] 满足 $\dfrac{E}{RT}\Big(1-\dfrac{T_0}{T}\Big)=0$ 的条件：$T_0\approx T$.

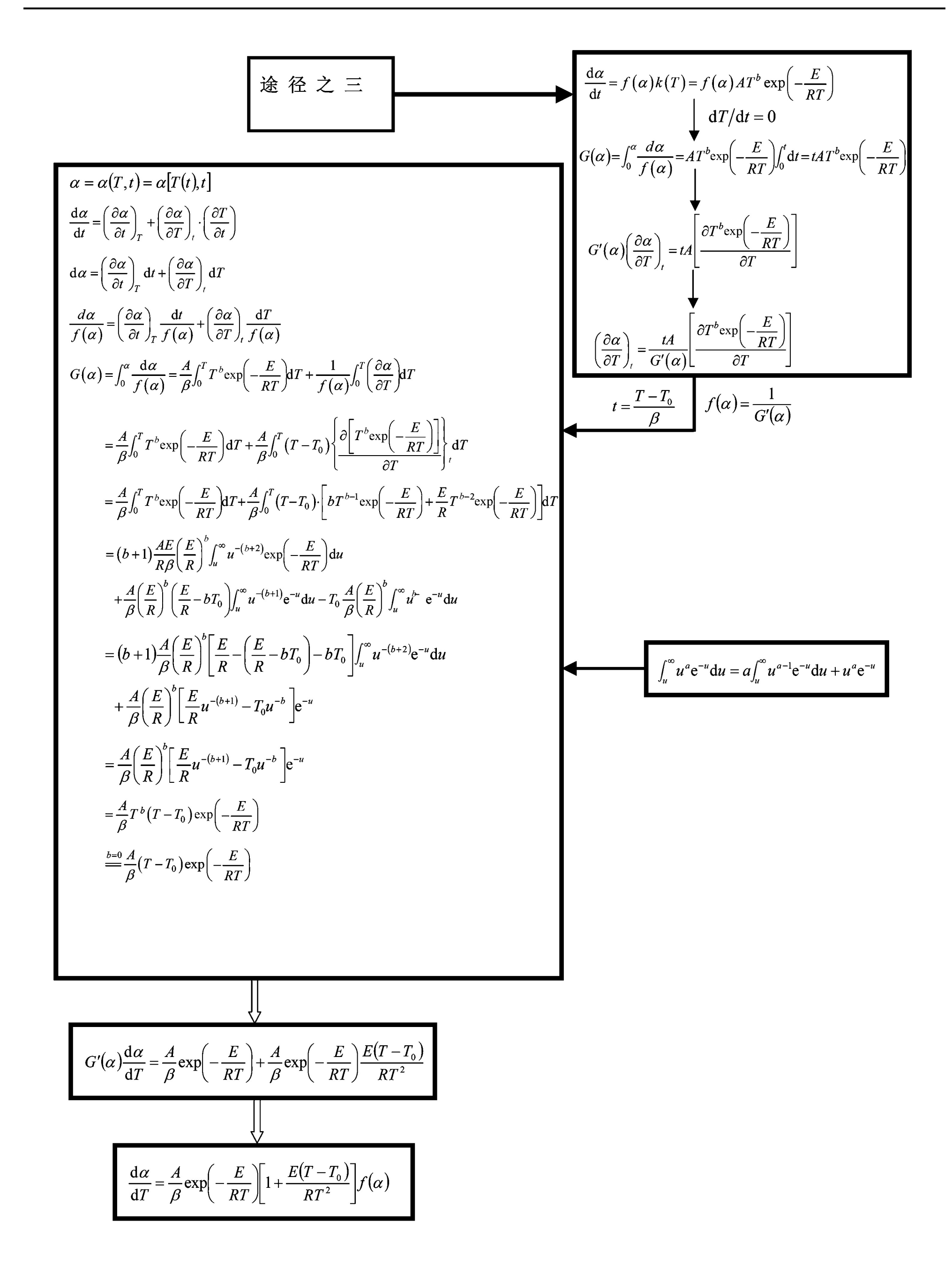
[2-3]　因为 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\rm t}=\lim\limits_{t\to t_0}\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$, t 恒定是 $t\to t_0$ 的极限过程, 存在 Δt 改变量, 对应 $t\to t_0$ 的是 $T\to T_0$, 存在 ΔT 改变量, 所以题称看法不对.

[2-4]　第 I 类动力学方程的导出途径



[2-5]　第 II 类动力学方程的三条导出途径





[2-6] 由第I类动力学方程的积分式

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

知

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}=\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\alpha}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{1}{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T}=\frac{1}{f(\alpha)}$$

得微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

表明第 I 类动力学方程的微、积分式确实等价.

由第 II 类动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f\,(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

知

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}=\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\alpha}=\left[\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E(T-T_0)}{RT^2}\right]\frac{1}{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T}=\frac{1}{f(\alpha)}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1+\frac{E\,(T-T_0)}{RT^2}\right]f(\alpha)$$

表明第 II 类动力学方程的微、积分式确实等价.

[2-7]　积分式：$G(\alpha)=\dfrac{A}{\beta}T^b(T-T_0)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 两边微分, 得

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}T^{b-1}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}b\frac{E(T-T_0)}{RT^2}T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

引入 $f(\alpha)=1/G'(\alpha)$, 得 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$ 表达式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=f(\alpha)\frac{A}{\beta}T^b\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1+\left(\frac{b}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)(T-T_0)\right]$$

若式中 $b=0$, 则由上式可得第 II 类动力学方程的微分式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha).$$

[2-8]　由 $f(\alpha)=\dfrac{1}{G'(\alpha)}$, 知

$$f(\alpha)=4(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$f'(\alpha) = -2(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} + [1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} f''(\alpha) =& -(1-\alpha)^{-\frac{3}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-\frac{1}{2}} \\ & -\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

[2-9] 由 $f(\alpha) = \dfrac{1}{G'(\alpha)}$, 知

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1+\alpha)^{\frac{2}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$$

$$\begin{aligned} f'(\alpha) =& \frac{3}{2}\Big\{\frac{2}{3}(1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1} + (1+\alpha)^{\frac{2}{3}}(-1) \\ & \times[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-2}\left(\frac{1}{3}\right)(1+\alpha)^{-\frac{2}{3}}\Big\} \\ =& (1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}\left[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f''(\alpha) =& \left(-\frac{1}{3}\right)(1+\alpha)^{-\frac{4}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1} + (1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}(-1)[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-2}\left(\frac{1}{3}\right)(1+\alpha)^{-\frac{2}{3}} \\ & -\frac{1}{2}(-2)[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-3}\left(\frac{1}{3}\right)(1+\alpha)^{-\frac{2}{3}} \\ =& -\frac{1}{3}(1+\alpha)^{-\frac{4}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1} - \frac{1}{3}(1+\alpha)^{-1}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-2} \\ & +\frac{1}{3}(1+\alpha)^{-\frac{2}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}-1]^{-3} \end{aligned}$$

[2-10] 由 $f(\alpha) = \dfrac{1}{G'(\alpha)}$, 知

$$\begin{aligned} f(\alpha) =& \frac{3}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}(1-\alpha) \\ f'(\alpha) =& \frac{3}{2}\left\{(-1)\cdot[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} + (1-\alpha)\cdot\frac{1}{3}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{3}}\cdot(-1)\cdot\frac{1}{1-\alpha}\cdot(-1)\right\} \\ =& -\frac{3}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{2}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f''(\alpha) =& \left(-\frac{3}{2}\right)\cdot\left(\frac{1}{3}\right)[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{3}}\cdot\frac{-1}{1-\alpha}\cdot(-1) \\ & +\frac{1}{2}\left(-\frac{2}{3}\right)[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{5}{3}}\cdot\frac{-1}{1-\alpha}\cdot(-1) \\ =& -\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{2}{3}} - \frac{1}{3}(1-\alpha)^{-1}[-\ln(1-\alpha)]^{-\frac{5}{3}} \end{aligned}$$

第 3 章 温度积分的近似解

[3-1] 方程 $\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{A}{\beta}\Lambda(T)$ 左端项 $\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}$ 称转化率函数积分, 右端的 $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$ 称温度积分或 Boltzmann 因子积分, 表达式 $\Lambda(T) = \int_0^{\mathrm{T}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$, 数学上无解析解, 只能得近似解.

[3-2] 由

$$P(u) = \frac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1 - \frac{2\,!}{u}\right) \tag{1}$$

知

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3\ln u \tag{2}$$

由 20⩽ u ⩽60, 知 (3)

$$-1 \leqslant \frac{u-40}{20} \leqslant 1 \tag{4}$$

令 $v = \frac{u-40}{20}$, 得

$$u = 20v + 40 \tag{5}$$

式 (5) 代入式 (2), 得

$$\begin{aligned}\ln P(u) &= -u + \ln(20v+38) - 3\ln(20v+40)\\ &= -u + \ln\left[38\left(1+\frac{10}{19}v\right)\right] - 3\ln\left[40\left(1+\frac{1}{2}v\right)\right]\\ &= -u + \ln 38 - 3\ln 40 + \ln\left(1+\frac{10}{19}v\right) - 3\ln\left(1+\frac{1}{2}v\right)\end{aligned} \tag{6}$$

其中

$$\begin{aligned}\ln\left(1+\frac{10}{19}v\right) &\approx \frac{10}{19}v - \frac{1}{2}\left(\frac{10}{19}v\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{10}{19}v\right)^3\\ &= \frac{10}{19}v - \frac{50}{19^2}v^2 + \frac{1}{3}\frac{1000}{19^3}v^3\\ &= \frac{10}{19}v - \frac{50}{19^2}\frac{(u-40)^2}{400} + \frac{1}{3}\frac{1000}{19^3}\frac{(u-40)^3}{8000}\\ &= \frac{10}{19}\left(\frac{u-40}{20}\right) - \frac{1}{8\times 19^2}(u^2 - 80u + 1600)\\ &\quad + \frac{1}{24\times 19^3}(u^3 - 120u^2 + 4800u - 40^3)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{10}{19}\left(\frac{u-40}{20}\right) + \frac{u}{19^2} - \frac{200}{19^2} + \frac{200}{19^3}u - \frac{40^3}{24\times 19^3} \\
&\quad - \frac{1}{8\times 19^2}u^2 + \frac{1}{24\times 19^3}(u^3 - 120u^2) \\
&\approx \frac{1}{38}u + \frac{10}{19^2}u + \frac{200}{19^3}u - \frac{20}{19} - \frac{200}{19^2} - \frac{8000}{19^3\times 3} \qquad (7)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\ln\left(1+\frac{1}{2}v\right) &\approx \frac{1}{2}v - \frac{1}{2}\frac{v^2}{4} + \frac{1}{3}\frac{v^3}{8} \\
&= \frac{1}{2}v - \frac{1}{8}v^2 + \frac{1}{24}v^3 \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{u-40}{20}\right) - \frac{1}{8}\frac{(u-40)^2}{400} + \frac{1}{24}\frac{1}{8000}(u-40)^3 \\
&= \frac{1}{40}u - 1 - \frac{1}{8\times 400}(u^2 - 80u + 1600) \\
&\quad + \frac{1}{24\times 8000}(u^3 - 120u^2 + 4800u - 40^3) \\
&= \frac{1}{40}u - 1 - \frac{1}{3200}u^3 + \frac{1}{40}u - \frac{1}{2} \\
&\quad + \frac{1}{24\times 8000}(u^3 - 120u^2) + \frac{1}{40}u - \frac{1}{3} \qquad (8)
\end{aligned}
$$

式 (7) 和式 (8) 的一次方项代入式 (6), 得

$$
\begin{aligned}
\ln P(u) &= -u - 3\ln 40 + \ln 38 + \frac{1}{38}u - \frac{20}{19} - 3\left(\frac{1}{40}u - 1\right) \\
&= \left(-u + \frac{1}{38}u - \frac{3}{40}u\right) - 3\ln 40 + \ln 38 + 3 - \frac{20}{19} \\
&= -u\left(1 - \frac{1}{38} + \frac{3}{40}\right) - 5.4817 \\
&= -1.0487u - 5.4817 \\
\lg P(u) &= -2.3807 - 0.4554\frac{E}{RT}
\end{aligned}
$$

式 (7) 和式 (8) 的二次方项代入式 (6), 得

$$
\begin{aligned}
\ln P(u) &= -6.5357 - 1.0960\frac{E}{RT} \\
\lg P(u) &= -2.8384 - 0.4760\frac{E}{RT}
\end{aligned}
$$

式 (7) 和式 (8) 的三次方项代入式 (6), 得

$$
\begin{aligned}
\ln P(u) &= -3.9244 - 1.1418\frac{E}{RT} \\
\lg P(u) &= -1.7043 - 0.4959\frac{E}{RT}
\end{aligned}
$$

[3-3] 由

$$P(u) = \mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(\frac{u-2}{u}\right) = \mathrm{e}^{-u}\frac{\left(u-2\right)}{u^3} \tag{1}$$

知

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3\ln u \tag{2}$$

由 $m \leqslant u \leqslant n$, 知

$$-1 \leqslant \frac{u - \dfrac{m+n}{2}}{\dfrac{n-m}{2}} \leqslant 1 \tag{3}$$

设

$$A_1 = \frac{m+n}{2} \tag{4}$$

$$B_1 = \frac{n-m}{2} \tag{5}$$

令

$$v = \frac{u - A_1}{B_1} \tag{6}$$

得

$$u = B_1 v + A_1 \tag{7}$$

将式 (7) 代入式 (2), 得

$$\begin{aligned}\ln P(u) &= -u + \ln(A_1 - 2 + B_1 v\Big) - 3\ln\Big(A_1 + B_1 v\Big) \\ &= -u + \ln\left[(A_1-2)\left(1 + \frac{B_1}{A_1-2}v\right)\right] - 3\ln\left[A_1\left(1+\frac{B_1}{A_1}v\right)\right] \\ &= -u + \ln(A_1-2) - 3\ln A_1 + \ln\left(1+\frac{B_1}{A_1-2}v\right) - 3\ln\left(1+\frac{B_1}{A_1}v\right)\end{aligned} \tag{8}$$

将式 (8) 右端后二项按一次方项展开:

$$\ln\left(1+\frac{B_1}{A_1-2}v\right) = \tfrac{B_1}{A_1-2}v = \frac{B_1}{A_1-2}\left(\frac{u-A_1}{B_1}\right) = \frac{1}{A_1-2}u - \frac{A_1}{A_1-2}$$

$$\ln\left(1+\frac{B_1}{A_1}v\right) = \frac{B_1}{A_1}v = \frac{B_1}{A_1}\left(\frac{u-A_1}{B_1}\right) = \frac{u}{A_1} - 1$$

并代入式 (8), 得

$$\begin{aligned}\ln p(u) &= -u + \ln(A_1-2) - 3\ln A_1 + \frac{1}{A_1-2}u - \frac{A_1}{A_1-2} - 3\left(\frac{1}{A_1}u - 1\right) \\ &= \left(-u + \frac{1}{A_1-2}u - \frac{3}{A_1}u\right) - 3\ln A_1 + \ln(A_1-2) + 3 - \frac{A_1}{A_1-2} \\ &= -u\left(1 - \frac{1}{A_1-2} + \frac{3}{A_1}\right) - 3\ln A_1 + \ln\left(A_1-2\right) + 3 - \frac{A_1}{A_1-2}\end{aligned} \tag{9}$$

将积分式 $G(\alpha)=\dfrac{AE}{\beta R}P(u)$ 代入式 (9), 得

$$\begin{aligned}\lg\beta=&\lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right]+0.434\ 294\left[\ln\left(\frac{A_1-2}{A_1}\right)+3-\frac{A_1}{A_1-2}\right]\\&-0.434\ 294u\left(1-\frac{1}{A_1-2}+\frac{3}{A_1}\right)\end{aligned}\tag{10}$$

将 $u=\dfrac{E}{RT}$ 和式 (6) 代入式 (10), 得

$$\begin{aligned}\lg\beta=&\lg\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right]+0.434\ 294\left\{\ln\left[\frac{4(m+n-4)}{(m+n)^3}\right]+3-\frac{m+n}{m+n-4}\right\}\\&-0.434\ 294\left[\frac{(m+n)^2-24}{(m+n)(m+n-4)}\right]\frac{E}{RT}\end{aligned}\tag{11}$$

[3-4]　将附录中的 Zsakó 数据：$T_i,E_{a,i},-\lg P(u)(i=1,2,\cdots,955)$, 代入方程：

$2.302\,585\,093\lg P(u)=\ln P(u)=a\ln\left[\dfrac{E_a\times1000\times4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right]+b\left[\dfrac{E_a\times1000\times4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right]+c$ 和 $\ln P(u)=b_1\left[\dfrac{E_a\times1000\times4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right]+c_1$

得

$$\ln P(u)=-1.881\ 785\ 6\ln u-1.001\ 991\ 9u-0.415\ 286\ 2$$

和

$$\ln P(u)=-5.004\ 588\ 5-1.055\ 408\ 2u$$

[3-5]　$\varLambda(T)=\displaystyle\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$, 记 $f(T)=\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$.

(1) 梯形积分法

过 T_0、T 作直线 $P(\varGamma)=\dfrac{\varGamma-T_0}{T-T_0}f(\varGamma)+\dfrac{\varGamma-T}{T_0-T}f(T_0)$

$$\begin{aligned}\varLambda(T)\approx&\int_{T_0}^{T}P(T)\mathrm{d}T=\int_{T_0}^{T}\left[\frac{\varGamma-T_0}{T-T_0}f(\varGamma)+\frac{\varGamma-T}{T_0-T}f(T_0)\right]\mathrm{d}\varGamma\\=&\int_{T_0}^{T}\left[\frac{\varGamma-T_0}{T-T_0}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{\varGamma-T}{T_0-T}\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right]\mathrm{d}\varGamma\\=&\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\frac{1}{T-T_0}\left(\frac{\varGamma^2}{2}-T_0\varGamma\right)\Big|_{T_0}^{T}-\frac{1}{\varGamma-T_0}\\&\times\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\left(\frac{\varGamma^2}{2}-T\varGamma\right)\Big|_{T_0}^{T}\\=&\frac{T-T_0}{2}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right]\end{aligned}$$

(2) 辛普森积分法：

把 $[T_0, T]$ 区间二等分, 过 T_0、T 和 $\dfrac{T_0+T}{2}$ 作抛物线

$$P(\varGamma)=\frac{2}{(T-T_0)^2}\Big[\Big(\varGamma-\frac{T_0+T}{2}\Big)(\varGamma-T)f(T_0)-2(\varGamma-T_0)(\varGamma-T)\times f\Big(\frac{T_0+T}{2}\Big)+(\varGamma-T_0)\Big(\varGamma-\frac{T_0+T}{2}\Big)f(T)\Big]$$

$$\begin{aligned}
\varLambda(T)&=\int_{T_0}^{T}P(T)\mathrm{d}T\\
&=\exp\Big(-\frac{E}{RT_0}\Big)\cdot\frac{2}{(T-T_0)^2}\int_{T_0}^{T}\Big(\varGamma-\frac{T_0+T}{2}\Big)(\varGamma-T)\mathrm{d}\varGamma\\
&\quad+\exp\Big(-\frac{2E}{R(T_0+T)}\Big)\cdot\frac{2}{(T-T_0)^2}\int_{T_0}^{T}2(\varGamma-T_0)(\varGamma-T)\mathrm{d}\varGamma\\
&\quad+\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\cdot\frac{2}{(T-T_0)^2}\int_{T_0}^{T}(\varGamma-T_0)\Big(\varGamma-\frac{T_0+T}{2}\Big)\mathrm{d}\varGamma\\
&=\frac{2}{(T-T_0)^2}\cdot\left[\frac{\exp\Big(-\dfrac{E}{RT_0}\Big)}{12}(T-T_0)^3+\frac{\exp\Big[-\dfrac{2E}{R(T_0+T)}\Big]}{3}(T-T_0)^3\right.\\
&\quad\left.+\frac{\exp\Big(-\dfrac{E}{RT}\Big)}{12}(T-T_0)^3\right]\\
&=\frac{T-T_0}{6}\Big\{\exp\Big(-\frac{E}{RT_0}\Big)+4\exp\Big[-\frac{2E}{R(T_0+T)}\Big]+\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)\Big\}
\end{aligned}$$

(3) 牛顿－柯特斯积分法:

把 $[T_0, T]$ 区间 n 等分, 其分点为 $T_i=T_0+ih$ $(i=0,1,2,\cdots,n)$, $h=\dfrac{T-T_0}{n}$

过这 n+1 个节点, 构造 n 次多项式 $P_n(\varGamma)$

$$P_n(\varGamma)=\sum_{i=0}^{n}\frac{\omega(\varGamma)}{(\varGamma-T_i)\omega'(\varGamma)}f(T_i)$$

其中

$$\omega(\varGamma)=(\varGamma-T_0)(\varGamma-T_1)\cdots(\varGamma-T_n)$$

则

$$\begin{aligned}
\varLambda(\varGamma)&\approx\int_{T_0}^{T}P_n(\varGamma)\mathrm{d}\varGamma\\
&=\int_{T_0}^{T}\sum_{i=0}^{n}\left[\frac{\omega(\varGamma)}{(\varGamma-T_i)\omega'(T_i)}\right]f(T_i)\mathrm{d}\varGamma\\
&=\sum_{i=0}^{n}\left[\int_{T_0}^{T}\frac{\omega(T)}{(\varGamma-T_i)\omega'(T_i)}\mathrm{d}\varGamma\right]f(T_i)
\end{aligned}$$

$$=\sum_{i=0}^{n}A_i f(T_i)$$

其中

$$A_i=\int_{T_0}^{T}\frac{\omega(\Gamma)}{(\Gamma-T_i)\omega'(T_i)}\mathrm{d}\Gamma$$

作变量替换 $\Gamma=T_0+th$ 下计算系数 A_i：

因为 $\qquad \omega(\Gamma)=\omega(T_0+th)=h^{n+1}t(t-1)\cdots(t-n)$

所以 $\qquad \omega'(T_i)=h^n(-1)^{n-i}(i!)(n-i)!$

故

$$\begin{aligned}A_i&=\int_{T_0}^{T}\frac{\omega(\Gamma)}{(\Gamma-T_i)\omega'(T_i)}\mathrm{d}\Gamma\\&=\int_0^n\frac{h^{n+1}t(t-1)\cdots(t-n)}{(-1)^{n-i}h^n(i!)(n-i)\,!h(t-i)}h\mathrm{d}t\\&=\frac{(-1)^{n-i}h}{i!(n-i)!}\int_0^n\frac{t(t-1)\cdots(t-n)}{t-i}\mathrm{d}t\end{aligned}$$

记 $\qquad C_i^{(n)}=\dfrac{(-1)^{n-i}}{n\cdot(i!)(n-i)!}\displaystyle\int_0^n\frac{t(t-1)\cdots(t-n)}{t-i}\mathrm{d}t$

则 $\qquad A_i=(T-T_0)C_i^{(n)}$

故 $\varLambda(\Gamma)=\displaystyle\sum_{i=0}^{n}C_i^{(n)}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right)$, $C_i^{(n)}$ 称为牛顿–柯特斯函数.

(4) 逐次分半加速积分法：

记分点为 $\qquad T_i=T_0+ih_n,\quad h_n=\dfrac{b-T_0}{2n}$

①梯形公式的逐次分半法. 设区间被 n 等分, $\varLambda(T)\approx\varLambda_n$

$n=1$ 时,

$$\varLambda_1=(T-T_0)\left(\frac{f(T)}{2}+\frac{f(T_0)}{2}\right)=\frac{T-T_0}{2}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right]$$

$n=2$ 时,

$$\varLambda_2=\frac{T-T_0}{2}\left(\frac{f(T)}{2}+\frac{f(T_0)}{2}+f(T_1)\right)=\frac{\varLambda_1}{2}+\frac{T-T_0}{2}f(T_1)$$

$n=4$ 时,

$$\varLambda_4=\frac{T-T_0}{4}\left(\frac{f(T)}{2}+\frac{f(T_0)}{2}+f(T_1)+f(T_2)+f(T_3)\right)=\frac{\varLambda_2}{2}+\frac{T-T_0}{4}[f(T_1)+f(T_3)]$$

一般计算公式为

$$\Lambda_{2n} = \frac{\Lambda_n}{2} + \frac{T - T_0}{2n} \sum_{i=1}^{n} f \left[T_0 + (2i-1)\frac{T - T_0}{2n} \right]$$

②抛物线公式的逐次分半法

$$\Lambda_n = \frac{h_n}{3}[f(T_0) + f(T) + 2\Lambda_n^{(1)} + 4\Lambda_n^{(2)}] \quad (n = 1, 2, 4, \cdots)$$

其中 $\Lambda_n^{(1)}$ 是在原分点上函数值之和, 即

$$\Lambda_n^{(1)} = f(T_2) + f(T_4) + \cdots + f(T_{2n-2})$$

$\Lambda_n^{(2)}$ 是在新分点上函数值之和, 即

$$\Lambda_n^{(2)} = f(T_1) + f(T_3) + \cdots + f(T_{2n-1})$$

(5) 高斯积分法:

将区间 n 等分, 分点为 $T_i,\ T_i = T_0 + ih_n, \quad h_n = \dfrac{T - T_0}{2n}$.

① Gauss-Legndre 公式.

$$L_n(T) = \frac{1}{2^n n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}T^n}[(T^2 - 1)^n]$$

系数 $$A_i = \frac{2(1 - T_i^2)}{[nL_{n-1}(T_i)]^2} \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$$

$$\begin{aligned} \Lambda(T) &= \sum_{i=1}^{n} A_i f(T_i) \\ &= \sum_{i=1}^{n} \frac{2(1 - T_i^2)}{[nL_{n-1}(T_i)]^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \end{aligned}$$

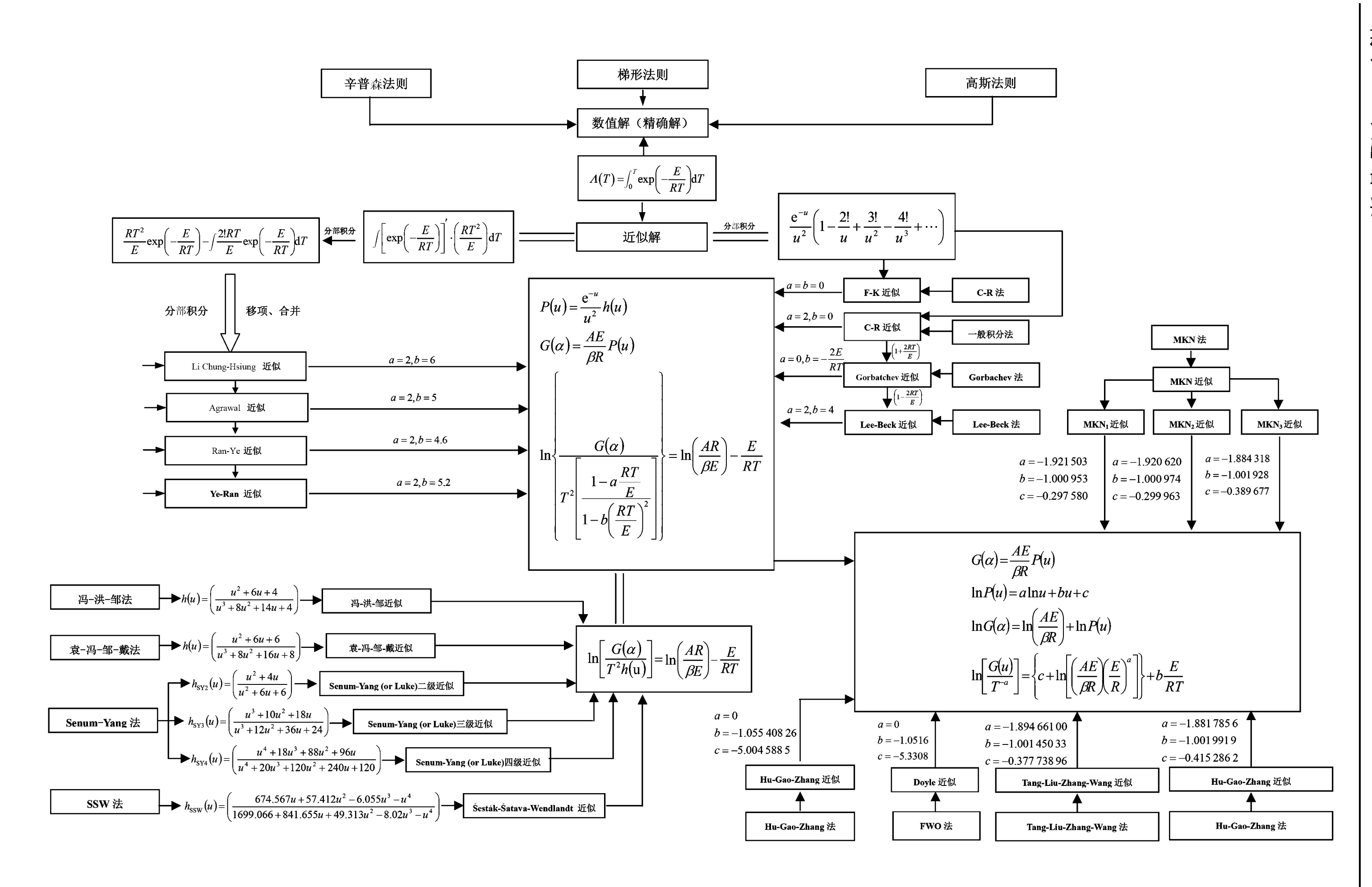
② Gauss-Laguerre 公式

$$L_n(T) = \mathrm{e}^T \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}T^n}(\mathrm{e}^{-T} T^n)$$

则 系数 $A_i = \dfrac{(n!)^2}{T_i[L_n'(T_i)]^2} \quad (i = 1, 2, \cdots, n)$

$$\begin{aligned} \Lambda(T) &= \sum_{i=1}^{n} A_i f(T_i) \\ &= \sum_{i=1}^{n} \frac{(n!)^2}{T_i[L_n'(T_i)]^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \end{aligned}$$

[3-6] 温度积分近似解与积分法处理热分析曲线的关系.


辛普森法则
梯形法则
高斯法则
数值解（精确解）
近似解
分部积分
分部积分
分部积分
移项、合并
Li Chung-Hsiung 近似
Agrawal 近似
Ran-Ye 近似
Ye-Ran 近似
a=2, b=6
a=2, b=5
a=2, b=4.6
a=2, b=5.2
F-K 近似
C-R 近似
Gorbatchev 近似
Lee-Beck 近似
C-R 法
一般积分法
Gorbachev 法
Lee-Beck 法
a=b=0
a=2, b=0
a=2, b=4
MKN 法
MKN 近似
MKN1 近似
MKN2 近似
MKN3 近似
a=−1.921 503
b=−1.000 953
c=−0.297 580
a=−1.920 620
b=−1.000 974
c=−0.299 963
a=−1.884 318
b=−1.001 928
c=−0.389 677
冯-洪-邹法
冯-洪-邹近似
袁-冯-邹-戴法
袁-冯-邹-戴近似
Senum-Yang 法
Senum-Yang (or Luke)二级近似
Senum-Yang (or Luke)三级近似
Senum-Yang (or Luke)四级近似
SSW 法
Šestak-Šatava-Wendlandt 近似
a=0
b=−1.055 408 26
c=−5.004 588 5
Hu-Gao-Zhang 近似
Hu-Gao-Zhang 法
a=0
b=−1.0516
c=−5.3308
Doyle 近似
FWO 法
a=−1.894 661 00
b=−1.001 450 33
c=−0.377 738 96
Tang-Liu-Zhang-Wang 近似
Tang-Liu-Zhang-Wang 法
a=−1.881 785 6
b=−1.001 991 9
c=−0.415 286 2
Hu-Gao-Zhang 近似
Hu-Gao-Zhang 法

[3-7]　(1) 由 $G(\alpha) = kt$, $T = T_0 + \beta t$, $k = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 知 $\mathrm{d}G(\alpha) = k\mathrm{d}t = A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\dfrac{\mathrm{d}T}{\beta}$, 得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(2) 由 $G(\alpha) = \dfrac{A}{\beta}\displaystyle\int_0^T \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \dfrac{A}{\beta}\dfrac{E}{R}\dfrac{\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\left(1-\dfrac{2}{u}\right) = \dfrac{A}{\beta}\dfrac{E}{R}\mathrm{e}^{-u}\left(\dfrac{u-2}{u^3}\right) = \dfrac{A}{\beta}\dfrac{RT^2}{E}\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$, 知

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G(\alpha) = \Big[&\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\\ &\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{2RT}{E} + \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(-\frac{2R}{E}\right)\Big]\mathrm{d}T\end{aligned}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}G(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left(1-\frac{6R^2T^2}{E^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(3) 由 $G(\alpha) = \dfrac{A}{\beta}\displaystyle\int_0^T \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \dfrac{A}{\beta}\dfrac{RT^2}{E}\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$

$$\begin{aligned}&= \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\frac{\left[1-\left(\dfrac{2RT}{E}\right)^2\right]}{1+\dfrac{2RT}{E}}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\ &\approx \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)}{1+\dfrac{2RT}{E}} = \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E+2RT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\end{aligned}$$

知

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G(\alpha) = \Big\{&\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E+2RT}\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\ &\times\left[\frac{(E+2RT)2RT - RT^2(0+2R)}{(E+2RT)^2}\right]\Big\}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}G\,(\alpha)}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left[1-\frac{2R^2T^2}{(E+2RT)^2}\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

第 4 章　热分析曲线的动力学分析——积分法

[4-1]　(1) 联立式 (2)、式 (3)、式 (4), 得

$$G(\alpha) = \frac{T - T_0}{\beta} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\frac{G(\alpha)}{T - T_0} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right] = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}$$

(2) $G(\alpha) = \frac{T - T_0}{\beta} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 两边求导, 得

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta}(T - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(\frac{E}{RT^2}\right)$$
$$= \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1 + \frac{(T - T_0)E}{RT^2}\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1 + \frac{(T - T_0)E}{RT^2}\right]\frac{1}{G'(\alpha)}$$

因 $f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = \frac{1}{\mathrm{d}G(\alpha)/\mathrm{d}\alpha}$, 所以有

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1 + \frac{(T - T_0)E}{RT^2}\right] f(\alpha)$$

将联立方程 (4) 和 (5) 的所得式：$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{H_0\beta}\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}$, 代入上式, 得

$$\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = AH_0 f(\alpha)\left[1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

和

$$\ln\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = \ln\left\{AH_0 f(\alpha)\left[1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\right\} - \frac{E}{RT}$$

[4-2]　(1) 由式 (1)、式 (2) 两式, 得

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\frac{G(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

两边取对数, 得

$$\ln\frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}$$

即 Coats-Redfern 方程.

(2) 由式 (1)、式 (2) 两式, 得

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

两边求导, 得

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}=\frac{2ART}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{ART^2}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}$$
$$=\frac{A}{\beta}\left(1+\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

又 $f(\alpha)=\dfrac{1}{G'(\alpha)}$, 故

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=f(\alpha)\frac{A}{\beta}\left(1+\frac{2RT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

当 $\dfrac{2RT}{E}\ll 1$ 时,

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=f(\alpha)\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

两边微分, 得

$$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}=\frac{A}{\beta}\left[f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}+f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\right]$$

当 $T=T_{\mathrm{p}}$ 时, $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}=0$, 于是有

$$f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}+f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}=0$$

若 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, 则有

$$-n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}+(1-\alpha)^n\frac{E}{RT^2}=0$$

将 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=f(\alpha)\dfrac{A}{\beta}\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)$ 代入, 得

$$-n(1-\alpha)^{n-1}(1-\alpha)^n\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+(1-\alpha)^n\frac{E}{RT^2}=0$$

$$-n(1-\alpha)^{n-1}\frac{A_{\mathrm{k}}}{\beta}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{k}}}{RT_{\mathrm{p}}}\right)+\frac{E_{\mathrm{k}}}{RT_{\mathrm{p}}^2}=0$$

Kissinger 认为, $n(1-\alpha)^{n-1}$ 与 β 无关, 其值近似等于 1, 因此由上式可知

$$-\frac{A_{\mathrm{k}}}{\beta_i}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{k}}}{RT_{\mathrm{p}i}}\right)+\frac{E_{\mathrm{k}}}{RT_{\mathrm{p}i}^2}=0$$

$$\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}}=\frac{A_{\mathrm{k}}R}{E_{\mathrm{k}}}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{k}}}{RT_{\mathrm{p}i}}\right)$$

和

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\mathrm{p}i}^2}\right)=\ln\left(\frac{A_{\mathrm{k}}R}{E_{\mathrm{k}}}\right)-\frac{E_{\mathrm{k}}}{R}\frac{1}{T_{\mathrm{p}i}}$$

[4-3]　E/RT 不小于 13.

[4-4]　见 4.3 节.

[4-5][235]　$\alpha = 0.1, 0.4, 0.7, 0.9$ 时的 E 值 ($\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) 分别为 89.10、83.01、78.61、74.36.

[4-6]　(1)

α	T/K			$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	
	$\beta = 5\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	$\beta = 10\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	$\beta = 20\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	Ozawa 法	NL-INT 法
0.1	445.26	453.28	461.67	137.30	137.02
0.2	450.56	459.07	468.08	131.93	131.29
0.3	454.76	463.27	471.29	142.00	141.81
0.4	456.98	465.98	473.88	140.12	139.80
0.5	459.57	467.59	476.59	140.98	140.65
0.6	462.28	470.18	478.69	147.78	147.76
0.7	463.27	472.89	481.41	134.46	133.75
0.8	466.48	474.99	483.01	149.28	149.28
0.9	471.78	480.79	488.32	152.08	152.14
平均值				141.77	141.50

注：NL-INT 法为非线性等转化率积分法.

(2)

$\beta/\ (\mathrm{K{\cdot}min^{-1}})$	$f(\alpha)$ No.	$E/\ (\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$A/\mathrm{s^{-1}}$	r	Q	d
5	14	132.48	$10^{12.76}$	0.9947	0.0326	0.0002
10	14	133.45	$10^{12.88}$	0.9947	0.0326	0.0002
20	14	142.57	$10^{13.94}$	0.9968	0.0196	0.0001
平均值		136.17	$10^{13.19}$			

注：14 号函数：$f(\alpha) = (3/2)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$.

(3) $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = 10^{13.37}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}\exp(-1.6378\times 10^4/T)$

[4-7]　(1)

α	T/K			$E/\ (\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	
	$\beta = 5\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	$\beta = 10\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	$\beta = 20\ \mathrm{K{\cdot}min^{-1}}$	Ozawa 法	NL-INT 法
0.1	446.76	454.19	460.07	168.30	169.59
0.2	453.41	460.07	468.12	157.81	158.46
0.3	456.82	463.47	471.36	162.06	162.86
0.4	460.07	466.72	473.38	179.30	180.97
0.5	460.84	468.73	476.16	156.87	157.35
0.6	464.09	472.76	478.02	170.70	171.88
平均值				165.84	166.85

(2)

β/ (K·min^{-1})	$f(\alpha)$ No.	Ozawa 法			一般积分法				
		E/(kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}	r	E/ (kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}	r	Q	d
5	15	156.60	$10^{17.24}$	0.9951	157.12	$10^{15.54}$	0.9946	0.0174	0.00009
10	15	152.61	$10^{16.79}$	0.9951	152.78	$10^{15.04}$	0.9961	0.0125	0.00005
20	15	158.85	$10^{17.52}$	0.9926	159.26	$10^{15.82}$	0.9919	0.0259	0.00021
平均值		156.02	$10^{17.18}$		156.39	$10^{15.47}$			

注：15 号函数：$f(\alpha) = (4/3)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$.

(3) Ozawa 法：$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = 10^{17.30}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}\exp(-1.876\times10^4/T)$

一般积分法：$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = 10^{15.59}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}\exp(-1.881\times10^4/T)$

[4-8]　(1)

β(°C·min^{-1})	T_e/°C	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o	T_p/°C	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r_k	E_o(kJ·mol^{-1})	r_o
2.0	216.38	151.82	0.9996	237.68	158.29	13.58	0.9992	158.85	0.9993
5.0	227.54			249.79					
10.0	236.68			258.53					
20.0	246.97			269.73					
平均值：$E_\mathrm{o} = (151.82+158.85)/2 = 155.34\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$									

(2) $f(\alpha) = \dfrac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$, $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$, $E_\mathrm{MCT} = 149.10\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $A_\mathrm{MCT} = 10^{12.58}\mathrm{s^{-1}}$, $E_\mathrm{SS} = 148.96\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $A_\mathrm{SS} = 10^{12.60}\mathrm{s^{-1}}$;

(3) $T_\mathrm{e0} = 210.25$°C, $T_\mathrm{p0} = 231.64$°C;

(4) $T_\mathrm{be0} = 223.20$°C, $T_\mathrm{bp0} = 245.78$°C.

[4-9]　将附录 III 中 u 区间范围 ($10< u <90$) 内的 $-\lg P(u)$、T、E 数据代入

$$\ln p_\mathrm{HGZ}(u) = a + bu = a + b\left[\frac{E\times1000\times4.184}{8.314\times(T+273.15)}\right]$$

得

$$\ln p_\mathrm{HGZ}(u) = -5.004\ 588\ 5 - 1.055\ 408\ 2u$$

$$p_\mathrm{NGZ}(u) = \mathrm{e}^{-5.004\ 588\ 5}\cdot\mathrm{e}^{-1.055\ 408\ 2u} = 0.006\ 71\mathrm{e}^{-1.0554u}$$

$$\ln p_\mathrm{HGZ}(u) = -5.0046 - 1.0554u$$

$$\lg p_\mathrm{HGZ}(u) = -2.173 - 0.4584\frac{E}{RT}$$

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{E}{R}p_\mathrm{NGZ}(u) = \frac{E}{R}(0.006\ 71\mathrm{e}^{1.0554u})$$

由 $G(\alpha)=\dfrac{A}{\beta}\displaystyle\int_0^T \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=\left(\dfrac{AE}{\beta R}\right)p_{\mathrm{NGZ}}(u)$, 知

$$\begin{aligned}\ln G(\alpha)&=\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right)+\ln p_{\mathrm{HGZ}}(u)\\&=\left[\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right)-5.0046\right]-1.0054\frac{E}{RT}\end{aligned}$$

和

$$\ln\beta=\left\{\ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right]-5.0046\right\}-1.554\frac{E}{RT}$$

第 5 章　热分析曲线的动力学分析——微分法

[5-1]　$15<u<60$

[5-2] [236]

No.	α	T /K				E/(kJ·mol^{-1})
		2.5 ℃·min^{-1}	5 ℃·min^{-1}	7.5 ℃·min^{-1}	10℃·min^{-1}	
1	0.1	576.6	587.85	596.24	599.1	160.75
2	0.15	583.63	594.89	603.27	606.14	164.70
3	0.2	589.26	600.51	608.89	611.76	168.00
4	0.3	596.29	607.54	615.92	618.79	172.07
5	0.35	599.1	610.36	618.74	621.61	173.64
6	0.4	600.51	613.37	621.55	624.42	164.14
7	0.5	604.73	617.39	625.77	628.64	166.36
8	0.55	607.54	618.79	627.17	631.45	171.60
9	0.6	608.95	621.61	629.99	632.86	168.71
10	0.7	611.76	624.42	632.8	635.67	170.29
11	0.8	613.17	625.83	634.2	638.48	165.05
12	0.85	614.57	627.23	635.61	639.89	165.74
13	0.9	617.39	631.45	638.42	642.7	167.99

[5-3] [237]　正确、可信.

[5-4] [238]

β/(℃· min^{-1})	T_{e}/℃	E_{o}/(kJ · mol^{-1})	r_{o}	T_{p}/℃	E_{k}/(kJ · mol^{-1})	lg(A_{k}/s^{-1})
2.5	156.05	116.8	0.9996	168.30	115.7	11.17
5.0	164.17			177.14		
10.0	173.81			187.14		
15.0	179.48			193.10		
r_{k}	E_{o}/(kJ·mol^{-1})	r_{o}	T_{e0}/℃	T_{be0}/℃	T_{p0}/℃	T_{bp0}/℃
0.9998	117.2	0.9998	147.72	161.15	159.45	173.61
平均值：$E_{\mathrm{o}}=(116.8+115.7+117.2)/3=116.57\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$						

[5-5] [239] $f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$, $G(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$, $E = 160.50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 10^{12.74}\text{s}^{-1}$

[5-6] [240]

	$\beta/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_e/^\circ\text{C}$	$E_o/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r_o	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_k/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	r_k	$E_o/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r_o
第一放热过程	2.0	227.17	195.90	0.9889	234.05	180.74	16.06	0.9985	180.10	0.9987
	5.0	235.07			245.33					
	10.0	240.76			252.20					
	20.0	251.70			261.84					
	平均值: E_o=(195.90+180.10)/2=188.00 kJ·mol^{-1}									
第二放热过程	2.0	282.51	220.70	0.9845	306.33	205.10	15.89	0.9996	204.50	0.9996
	5.0	288.67			317.79					
	10.0	300.81			328.14					
	20.0	307.07			337.58					
	平均值: E_o=(220.7+204.5)/2=212.60 kJ·mol^{-1}									

[5-7] $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$

[5-8] $f(\alpha) = (1-\alpha)$

[5-9] $15 < u < 60$

[5-10] $$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} = A(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{-E}{RT^2}(-1)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$$

$$= \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\left[\frac{E\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}}{RT^2} - An(1-n)^{n-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]$$

$T = T_p$ 时, $\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}^2t} = 0$, 考虑到 $n(1-\alpha_p)^{n-1} = 1$, $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \beta$, 得

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = A\exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)$$

[5-11] (1)$E_k = 227.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_k = 10^{21.13}\text{s}^{-1}$, $r_k = 0.9868$; $E_o = 224\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $r_o = 0.9878$;

(2) $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{4/3}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1\right]^{-1}$, $E = 213.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 10^{19.37}\text{s}^{-1}$.

[5-12]

化合物	Ozawa 法和 Kissinger 法							特征点分析法								
	β	T_p	E_o	E_K	$\lg A_K$	r_o	r_K	β	T_0	T_i	T_p	α_i	α_p	E	$\lg A$	$G(\alpha)$
I	5	126.0	182.0	184.6	22.2	0.99	0.99	5	104.8	120.5	126.0	0.31	0.66	187.8	22.1	$-\ln(1-\alpha)$
	10	130.6														
	15	133.7														
	20	135.8														
II	5	151.6	156.7	157.6	17.4	0.99	0.99	5	128.0	145.5	151.6	0.25	0.55	165.0	17.6	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	10	157.4														
	15	160.3														
	20	164.9														
III	5	125.8	101.2	99.7	10.8	0.96	0.95	5	82.5	118.7	125.8	0.34	0.66	102.2	10.8	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
	10	138.4														
	15	140.3														
	20	142.2														

注：$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$；$T_p/°\mathrm{C}$；$T_i/°\mathrm{C}$；$T_0/°\mathrm{C}$；$E_o/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$；$E_k/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$；$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$；$A/\mathrm{s^{-1}}$；$A_k/\mathrm{s^{-1}}$.

[5-13]　(1)

方法	方程	机理函数号	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	SD
特征点法		8,$n=2/3$	114.1	12.57		
Ozawa	Ozawa		117.4		−0.984	0.095
Kissinger	Kissinger		116.8	13.09	−0.982	0.218
微分法	A-B-S-W	8, $n=2/3$	113.8	12.79	−0.997	0.024
	Phadnis	8, $n=2/3$	124.4		0.992	0.024
积分法	Šatava-Šesták	8, $n=2/3$	124.1	14.11	−0.999	0.012
	MacCallum	8, $n=2/3$	122.8	13.90	−0.999	0.012
	Agrawal	8, $n=2/3$	123.9	17.66	−0.999	0.027
	普适积分法	8, $n=2/3$	126.2	12.92	−0.999	0.027

(2) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=6.56\times10^{13}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}\mathrm{e}^{-1.37\times10^4/T}$

[5-14]　由 $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\left[1+\dfrac{E}{RT}\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)f(\alpha)$, 知

$$\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}=A\left\{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)\left(-\frac{E}{RT^2}+\frac{2ET_0}{RT^3}\right)+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right.$$

$$\left.\times f'(\alpha)\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)f(\alpha)\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\frac{E}{RT^2}\right]\right\}$$

$$=A\left\{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)\left(-\frac{E}{RT^2}+\frac{2ET_0}{RT^3}\right)+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right.$$

$$
\times f'(\alpha)\frac{1}{\beta}A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\Bigg\}
$$

$$
=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[-\frac{E}{RT^2}+\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E}{RT^2}+\frac{E}{RT^2}\cdot\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right.
$$

$$
\left.+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]
$$

$$
=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{E}{RT^2}\left[\frac{2T_0}{T}+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right.
$$

$$
\left.+\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}
$$

$$
=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\left(\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right)\right.
$$

$$
\left.+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}
$$

$$
\frac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}=Af'(\alpha)\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\left(\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right)\right.
$$

$$
\left.+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]
$$

$$
+Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\left[\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right.
$$

$$
\left.+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]
$$

$$
+Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{-6ET_0}{RT^4}-\frac{3E^2}{R^2T^4}+\frac{4E^2T_0}{R^2T^5}+\frac{A}{\beta}\right.
$$

$$
\left.\times 2\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\left(-\frac{E}{RT^2}+\frac{2ET_0}{RT^3}\right)f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]
$$

$$
+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f''(\alpha)\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)
$$

$$
+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\right]
$$

$$
=Af'(\alpha)\frac{1}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)A\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)
$$

$$
\times\left\{\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}
$$

$$
\begin{aligned}
&+Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\left\{\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right.\\
&\left.+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}\\
&+Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{-6ET_0}{RT^4}-\frac{3E^2}{R^2T^4}+\frac{4E^2T_0}{R^2T^5}+\frac{A}{\beta}\cdot 2\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right.\\
&\times\left(-\frac{E}{RT^2}+\frac{2ET_0}{RT^3}\right)f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+\frac{A^2}{\beta^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3 f''(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&\left.+\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\right\}\\
=&Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{A}{\beta}\left(\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^3}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right)\right.\\
&\times\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\cdot f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+\frac{A^2}{\beta^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3\cdot\left[f'(\alpha)\right]^2\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+\left(\frac{2ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right)\frac{E}{RT^2}+\frac{A}{\beta}\frac{E}{RT^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2\cdot f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+\left(\frac{-6ET_0}{RT^4}-\frac{3E^2}{R^2T^4}+\frac{4E^2T_0}{R^2T^5}\right)\\
&+\frac{A}{\beta}\left(-\frac{2E}{RT^2}+\frac{4ET_0}{RT^3}\right)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+\frac{A^2}{\beta^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3\cdot f''(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)\cdot f(\alpha)\\
&\left.+\frac{A}{\beta}\frac{E}{RT^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}\\
=&Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\left(-\frac{6ET_0}{RT^4}-\frac{3E^2}{R^2T^4}+\frac{6E^2T_0}{R^2T^5}+\frac{E^3}{R^3T^5}-\frac{E^3T_0}{R^3T^6}\right)\right.\\
&+\frac{A}{\beta}\left(-\frac{2E}{RT^2}+\frac{6ET_0}{RT^3}+\frac{E^2}{R^2T^3}-\frac{E^2T_0}{R^2T^4}\right)\\
&\times\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\
&+2\frac{A}{\beta}\frac{E}{RT^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^2 f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

$$+\frac{A^2}{\beta^2}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3\{[f'(\alpha)]^2+f(\alpha)f''(\alpha)\}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\Bigg\}$$

$$=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left\{\frac{E}{RT^4}\left(-6T_0-\frac{3E}{R}+\frac{6ET_0}{RT}+\frac{E^2}{R^2T}-\frac{E^2T_0}{R^2T^2}\right)\right.$$

$$+\frac{A}{\beta}\cdot\frac{3E}{RT^3}\left(2T_0+\frac{E}{R}-\frac{ET_0}{RT}\right)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\left.+\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]^3\left\{[f'(\alpha)]^2+f(\alpha)f''(\alpha)\right\}\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)\right\}$$

[5-15]　由 $T=T_0+\beta t$, $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)f(\alpha)$, 知 $\mathrm{d}T=\beta\mathrm{d}t$, $\dfrac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\dfrac{1}{\beta}$,

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\beta}A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T}&=Af'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+Af(\alpha)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\&=Af'(\alpha)\frac{1}{\beta}A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+Af(\alpha)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\\&=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{E}{RT^2}\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)}{\mathrm{d}T^2}&=\frac{\mathrm{d}\left\{Af(\alpha)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\left[\dfrac{A}{\beta}f'(\alpha)\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)+\dfrac{E}{RT^2}\right]\right\}}{\mathrm{d}T}\\&=Af'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{E}{RT^2}\right]\\&\quad+Af(\alpha)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{E}{RT^2}\right]\\&\quad+Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A}{\beta}f''(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{E}{RT^2}\right.\\&\quad\left.\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{-2E}{RT^3}\right]\\&=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A^2}{\beta^2}f'^2(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{E}{RT^2}\right.\\&\quad\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{E^2}{R^3T^4}\\&\quad+\frac{A^2}{\beta^2}f''(\alpha)f(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{E}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)-\frac{2E}{RT^3}\end{aligned}$$

$$= Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{A^2}{\beta^2}\ f'^2(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{3AE}{\beta RT^2}f'(\alpha)\right.$$
$$\left.\times\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A^2}{\beta^2}f''^2(\alpha)f(\alpha)\exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)+\frac{E^2-2ERT}{R^2T^4}\right]$$

[5-16]　(1) 因为

$$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}=\frac{\mathrm{d}\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\left[\dfrac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\right]\cdot(1-\alpha(T))^n}{\mathrm{d}T}$$
$$=\left[\frac{A_0}{\beta}BT^{B-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\right]$$
$$\times(1-\alpha(T))^n+\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[n(1-\alpha(T))^{n-1}\right]\cdot\left(-\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)$$

$$=\left[\frac{A_0}{\beta}BT^{B-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\right]$$
$$\times(1-\alpha(T))^n-\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[n(1-\alpha(T))^{n-1}]$$
$$\times\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha(T))^n$$
$$=\frac{1}{\beta}\left[A_0T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha(T))^n\right]\left[\frac{B}{T}+\frac{E}{RT^2}-n\left(1-\alpha\left(T\right)\right)^{n-1}\right.$$
$$\left.\times\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]$$
$$=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)\left[\frac{B}{T}+\frac{E}{RT^2}-n\left(1-\alpha\left(T\right)\right)^{n-1}\frac{A_0}{\beta}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]$$
$$=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)\left[\frac{B}{T}+\frac{E}{RT^2}+n(1-\alpha(T))^{-1}\left(-\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\right]$$

所以

$$n=\frac{\left[\beta\left(\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}\right)\Big/\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)-\dfrac{E}{RT^2}-\dfrac{B}{T}\right](1-\alpha)}{\left(-\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}$$
$$\xlongequal{B=\frac{1}{2}}\frac{\left[\beta\left(\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}\right)\Big/\left(\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)-\dfrac{E}{RT^2}-\dfrac{1}{2}T^{-1}\right](1-\alpha)}{\left(-\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}$$

(2) 因为 $T=T_{\mathrm{p}}$, $\alpha=\alpha_{\mathrm{p}}$, $\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}=0$

所以

$$\frac{B}{T_{\mathrm{p}}}+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}=n\,(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}\,\frac{A_0}{\beta}T_{\mathrm{p}}^{B}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)$$

$$\beta=\frac{n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}A_0T_{\mathrm{p}}^{B}\exp\left(-\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)}{\dfrac{B}{T_{\mathrm{p}}}+\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}^2}}=\frac{n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}A_0T_{\mathrm{p}}^{B}\exp\left(-\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)}{\dfrac{1}{T_{\mathrm{p}}}\left(B+\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)}$$

$$=\frac{n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}A_0T_{\mathrm{p}}^{B+1}\exp\left(-\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)}{B+\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}}}}$$

$$\ln\beta=\ln n+(n-1)\ln(1-\alpha_{\mathrm{p}})+\ln A_0+(B+1)\ln T_{\mathrm{p}}-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}-\ln\left(B+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}\right)$$

(3) 将 $B=\dfrac{1}{2}$, $n=1$ 代入上式, 得

$$\ln\beta=\ln A_0+\frac{3}{2}\ln T_{\mathrm{p}}-\ln\left(\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}+\frac{1}{2}\right)-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}$$

(4) 将上式改写为

$$\ln\left[\frac{\beta_i\left(\dfrac{1}{2}+\dfrac{E}{RT_{\mathrm{p}i}}\right)}{T_i^{\frac{3}{2}}}\right]=\ln A_0-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}i}}$$

给定任意一个大于零的 E 值, 利用这个值对每个数据点：β_i, $T_{\mathrm{p}i}$, $\alpha_{\mathrm{p}i}$ $(i=1,2,\cdots,L)$ 可以计算出左边表达式相应的值, 然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值, 而从截距得 A_0 值. 把 E 的这个修正值作为初值, 再次迭代, 可得另一个修正值, 这样经过几次迭代后, 就会得到合理的 E 和 A_0 值.

[5-17] $$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2}=\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\tfrac{A}{\beta}f(\alpha)\Big[BT^{B-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$+T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\Big]$$

$$=\frac{A}{\beta}f'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}T^B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{A}{\beta}f(\alpha)\Big[BT^{B-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$+T^{B-2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{R}\Big]$$

$$= \frac{A}{\beta} f'(\alpha) \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} T^B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(BT^{B-1} + T^{B-2}\frac{E}{R}\right)$$

[5-18] $$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2} = \frac{A}{\beta} f'(\alpha) \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right)\left(C + \frac{E}{RT^2}\right)$$

[5-19]

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}T^2} = &\frac{A}{\beta} f'(\alpha) \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} T^B \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right) + \frac{A}{\beta} f(\alpha) \left[BT^{B-1} \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right)\right.\\ &\left. + T^B \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right)\left(C + \frac{E}{RT^2}\right)\right]\\ = &\frac{A}{\beta} f'(\alpha) \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} T^B \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right)\\ &+ \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(CT - \frac{E}{RT}\right) T^{B-1}\left[B + T\left(C + \frac{E}{RT^2}\right)\right]\end{aligned}$$

第 6 章 最概然机理函数的推断

[6-1] 定义： $\omega(\alpha) = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = Af(\alpha)$

满足 $\omega(\alpha)$ 或 $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ 最大的条件为 $\omega'(\alpha) = Af'(\alpha) = 0$

于是, 由 $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$, 知

$$f'(\alpha) = m\alpha_{\mathrm{M}}^{m-1}(1-\alpha_{\mathrm{M}})^n + n(1-\alpha_{\mathrm{M}})^{n-1}\alpha_{\mathrm{M}}^m = 0$$

得 $$\frac{m}{m+n} = \alpha_{\mathrm{M}}$$

[6-2][241] $\beta = 5$ 和 $7°\mathrm{C \cdot min^{-1}}$ 时为 SB(m, n) 机理, $\beta = 10$ 和 $12°\mathrm{C \cdot min^{-1}}$ 时为 JMA($n > 1$) 机理.

[6-3] [242]

$$\mathrm{KAL(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} \xrightarrow[37.5\sim-270°\mathrm{C}]{-12\mathrm{H_2O}} \mathrm{KAL(SO_4)_2} \xrightarrow[573.77\sim-708.77°\mathrm{C}]{-\mathrm{SO_3}} \mathrm{K_2SO_4 + Al_2O_3}$$

[6-4] [242] D3.

[6-5] [243] (1) 普适积分法和 A-B-S-W 法处理表 6-5-1 中数据的计算结果

函数 No.	普适积分法					函数 No.	A-B-S-W 法				
	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d		E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
15	107.90	7.88	0.9927	0.2549	0.0019	15	138.65	13.58	0.9862	0.8028	0.0111
16	172.72	15.25	0.9888	1.0032	0.0112	14	117.05	11.07	0.9828	0.7181	0.0124

续表

函数 No.	普适积分法					函数 No.	A-B-S-W 法				
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	d		$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	d
28	157.07	12.77	0.9815	1.3882	0.0256	16	203.48	21.08	0.9885	1.4394	0.0166
29	152.45	12.35	0.9779	1.5711	0.0347	13	73.83	6.03	0.9571	0.7402	0.0318
30	152.45	12.82	0.9779	1.5711	0.0347	38	271.68	28.93	0.9865	3.0185	0.0408
31	144.01	11.51	0.9695	1.9610	0.0598	28	169.37	16.40	0.9567	3.9348	0.1704
32	144.01	11.81	0.9695	1.9610	0.0598	30	158.01	15.64	0.9357	5.2533	0.3377
17	302.37	22.99	0.9848	4.2221	0.0643	29	158.01	15.17	0.9357	5.2533	0.3377
9	482.40	49.81	0.9870	9.1114	0.1181	9	533.43	58.37	0.9910	7.7179	0.0697
25	123.92	9.40	0.9394	3.0272	0.1834	31	135.27	12.62	0.8710	8.6202	1.1120
37	260.33	25.71	0.9560	9.4578	0.4165	32	135.27	12.93	0.8710	8.6202	1.1120
33	97.51	6.53	0.8754	4.2926	0.5349	2	326.35	34.27	0.8921	40.045	4.3638
26	229.16	21.23	0.9400	10.240	0.6141	37	339.89	37.39	0.9631	13.357	0.4928
4	374.59	37.27	0.9636	16.007	0.5832	1	277.54	28.72	0.8200	55.552	9.9966
7	368.31	36.17	0.9603	16.962	0.6738	4	365.85	38.68	0.9378	27.149	1.6880
27	334.40	33.05	0.9402	21.173	1.2997	27	277.54	28.72	0.8201	55.552	9.9966
6	391.46	38.94	0.9710	13.767	0.3995	6	397.01	42.06	0.9600	19.877	0.7959
18	432.01	44.74	0.9828	9.7375	0.1672	18	462.76	50.88	0.9850	9.7272	0.1458
19	691.30	74.24	0.9810	27.658	0.5252	19	722.05	80.55	0.9828	27.201	0.4669
20	950.58	103.74	0.9801	54.764	1.0875	20	981.34	110.2	0.9816	53.860	0.9893
2	357.55	35.53	0.9543	18.584	0.8502	17	333.12	36.00	0.9868	4.4351	0.0587
1	334.40	33.05	0.9402	21.733	1.2997	7	351.54	36.62	0.9232	31.717	2.4362
8	314.16	29.65	0.9288	23.271	1.6573	26	172.30	16.77	0.7327	37.914	10.133
41	186.26	18.37	0.6165	83.799	32.139	8	248.53	24.26	0.7818	58.196	12.701
14	86.30	5.42	0.9940	0.1330	0.0008	36	339.89	37.39	0.9631	13.357	0.4928
34	80.09	4.60	0.8134	4.8594	0.9070	25	67.06	4.27	0.4619	24.561	13.217
35	67.28	3.17	0.7536	5.1009	1.2571	12	47.90	2.98	0.8917	0.8759	0.0949
36	49.85	2.06	0.3575	25.107	16.131	5	38.50	1.57	0.6859	2.4710	0.7762
13	43.08	0.50	0.9856	0.0806	0.0012	11	30.62	0.94	0.7596	1.0174	0.2446
5	32.94	−ve	0.9907	0.0030	0.0000	3	19.98	−ve	0.3430	4.4334	2.9126
3	28.73	−ve	0.9938	0.0153	0.0000	10	9.01	−ve	0.2960	1.2518	0.8812
24	18.68	−ve	0.9159	0.0992	0.0083	24	−ve	−ve	0.3497	15.491	10.074
12	17.15	−ve	0.8469	0.1718	0.02630	33	−ve	−ve	0.2815	82.722	59.434
10	−ve	−ve	0.7700	0.4806	0.1106	34	−ve	−ve	0.5126	175.92	85.751
11	−ve	−ve	0.0096	0.2835	0.2808	35	−ve	−ve	0.6025	304.16	120.90
21	−ve	0.00	0.0000	—	—	21	−ve	−ve	0.1220	4.8039	4.2177
22	−ve	−ve	0.9359	0.2415	0.0155	22	−ve	−ve	0.7020	12.562	3.7432
38	−ve	−ve	0.2304	8.9008	6.8502	23	−ve	−ve	0.6098	13.419	5.2355
39	−ve	0.00	0.0000	—	—	39	−ve	−ve	0.8602	10.704	1.4964
40	−ve	0.00	0.0000	—	—	40	−ve	−ve	0.8602	10.704	1.4964
23	−ve	−ve	0.9173	0.00751	0.0062	41	476.30	54.00	0.9207	60.315	4.7801

微分方程法处理表 6-5-1 中数据的计算结果

函数 No.	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	d	函数 No.	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	d
16	157.00	15.18	0.9876	0.9252	0.0115	4	308.55	31.31	0.9310	21.65	1.493
15	100.15	8.72	0.9778	0.6829	0.0152	7	294.90	29.34	0.9123	25.96	2.278
14	82.10	6.67	0.9675	0.6808	0.0221	2	270.97	27.16	0.8718	34.31	4.398
17	277.38	28.85	0.9886	2.640	0.0301	27	225.05	22.01	0.7745	49.08	10.92
38	219.58	22.28	0.9740	3.866	0.1006	1	225.05	22.01	0.7745	49.08	10.92
28	126.67	10.99	0.9427	2.973	0.1702	26	129.24	11.32	0.6467	34.40	12.15
30	116.75	10.43	0.9101	4.186	0.3764	8	198.11	17.83	0.7266	51.97	14.21
29	116.75	9.95	0.9101	4.186	0.3764	25	43.02	1.27	0.3223	23.64	16.02
9	470.58	50.20	0.9908	6.140	0.0567	21	−ve	−ve	0.0634	4.795	4.491
6	338.44	34.51	0.9587	14.94	0.6175	3	11.33	−ve	0.2039	4.379	3.486
11	17.92	−ve	0.5585	1.049	0.4633	22	−ve	—	—	—	—
12	29.39	0.68	0.7621	0.9229	0.2196	33	−ve	—	—	—	—
13	48.04	2.80	0.9016	0.7866	0.0774	34	−ve	—	—	—	—
37	283.81	30.19	0.9390	16.01	0.9766	35	−ve	—	—	—	—
36	283.81	30.19	0.9390	16.01	0.9766	10	4.93	−ve	0.1667	1.259	3.486
31	97.29	7.83	0.8087	7.416	1.419	23	−ve	—	—	—	—
5	23.04	−ve	0.4975	2.390	1.201	24	−ve	—	—	—	—
18	401.87	43.00	0.9872	6.243	0.0799	39	−ve	—	—	—	—
19	655.59	71.84	0.9848	19.71	0.2983	40	−ve	—	—	—	—
20	911.93	101.0	0.9834	41.94	0.6966	41	414.99	46.06	0.8894	67.36	7.449
32	97.29	8.14	0.8087	7.416	1.419						

(2) 该脱水过程的最概然机理函数：$f(\alpha)=\dfrac{4}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$

相应的动力学参数：$E=111.12\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{9.55}\text{s}^{-1}$.

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\dfrac{10^{9.67}}{\beta}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}\mathrm{e}^{-1.337\times10^{4}/T}$

[6-6] [244] 对 $\text{RbNTO}\cdot\text{H}_2\text{O}$: $f(\alpha)=(5/2)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/5}$, $E=113.06\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{12.08}\ \text{s}^{-1}$; 对 $\text{CsNTO}\cdot\text{H}_2\text{O}$: $f(\alpha)=(5/2)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/5}$, $E=89.30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{10.32}\ \text{s}^{-1}$.

[6-7] [245] $f(\alpha)=\dfrac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$, $E=115.89\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{7.87}\ \text{s}^{-1}$.

[6-8] [246]

β/(°C·min^{-1})	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	MacCallum-Tanner 法		Šatava-Šesták 法		Agrawal 法	
			E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})
2	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	186.01[1)]	13.02[1)]	183.81[2)]	12.82[2)]	183.19[3)]	12.78[3)]
5	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	197.99[4)]	14.04[4)]	195.12[5)]	13.78[5)]	194.79[6)]	13.76[6)]
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	214.04[7)]	15.26[7)]	210.27[8)]	14.90[8)]	210.49[9)]	14.93[9)]
20	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	171.90[10)]	11.94[10)]	170.48[11)]	11.82[11)]	168.62[12)]	11.66[12)]
平均值：E_a=190.56 kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1})=13.39								

1) $r=0.9746, Q=0.4890, d=0.0124.$
2) $r=0.9746, Q=0.4890, d=0.0124.$
3) $r=0.9718, Q=2.6011, d=0.0734.$
4) $r=0.9488, Q=1.0935, d=0.0560.$
5) $r=0.9488, Q=1.0935, d=0.0562.$
6) $r=0.9435, Q=5.8104, d=0.3282.$
7) $r=0.9962, Q=0.0375, d=0.0001.$
8) $r=0.9962, Q=0.0375, d=0.0001.$
9) $r=0.9958, Q=1.9874, d=0.0008.$
10) $r=0.9814, Q=0.2320, d=0.0043.$
11) $r=0.9814, Q=0.2320, d=0.0043.$
12) $r=0.9790, Q=1.2349, d=0.0259.$

[6-9] [238]　(1)

β/(°C·min^{-1})	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	普适积分法		微分方程法	
			E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})
2.5	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$(3/4)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	136.51	13.00	139.93	13.42
5.0	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$(3/4)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	126.91	11.81	112.38	10.16
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$(3/4)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	119.04	10.88	122.48	11.36
15	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$(3/4)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	124.63	11.49	109.15	9.83
平均值：E_a=123.88kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1})=11.49						

$$(2)\ \mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T=\frac{3}{4}\left\{\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\}\times(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$$

[6-10] [247]　(1)

β	方法	函数号	$E_a/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$d\times10^2$
10	Phadnis 法	29	161.38	—	0.9942	0.0078	0.0045
	普适积分法	29	180.65	13.87	0.9786	5.580	11.93
	微分方程法	29	177.62	13.48	0.9660	8.738	0.2970
15	Phadnis 法	29	182.16	—	0.9953	0.0048	0.0023
	普适积分法	29	199.49	15.53	0.9811	6.307	11.94
	微分方程法	29	160.90	11.83	0.9746	5.556	0.140
平均值：E_a=177.03 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$=13.68							

(2) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=10^{14.94}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\mathrm{e}^{-2.129\times10^4/T}$

[6-11] [248]　(1) $f(\alpha)=\alpha^{0.526}$, E=207.0$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, A=$10^{18.49}\mathrm{s^{-1}}$.

(2) $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T=10^{19.98}\alpha^{0.526}\mathrm{e}^{-2.49\times10^4/T}$

(3) E_k=218.9 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. A_k=$10^{19.74}\mathrm{s^{-1}}$. r_k=0.9296. E_o=216.5 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. r_o=0.9344.

(4) $T_\mathrm{p0}=242.24$°C, $E_\mathrm{o}=216.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 时, T_b= 252.87°C.

(5) $T=T_\mathrm{p0}$, $E=E_\mathrm{k}$, $A=A_\mathrm{k}$ 时, $\Delta S^{\neq}$=128.4 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\Delta H^{\neq}$=218.9 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta G^{\neq}$=152.7 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

[6-12] [249]　(1)

No.	$\beta/(°\mathrm{C\cdot min^{-1}})$	方法	函数号	$E_a/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$d\times10^2$
1	2.5	Šatava-Šesták 法	24	212.46	20.46	0.9812	0.278	52.24
2		C-R 法	24	215.54	20.76	0.9798	1.478	2.99
3		MacCallum-Tanner 法	24	216.36	20.83	0.9812	0.278	0.522
4	5	Šatava-Šesták 法	24	198.20	18.85	0.9663	0.638	2.149
5		C-R 法	24	200.43	19.08	0.9636	3.391	12.34
6		MacCallum-Tanner 法	24	201.25	19.14	0.9663	0.638	2.149
7	10	Šatava-Šesták 法	24	222.74	21.48	0.9427	1.331	7.633
8		C-R 法	24	226.11	21.80	0.9387	7.074	42.35
9		MacCallum-Tanner 法	24	227.27	21.91	0.9426	1.331	7.633
10	15	Šatava-Šesták 法	24	237.56	23.01	0.9534	1.016	4.739
11		C-R 法	24	241.60	23.37	0.9503	5.401	26.85
12		MacCallum-Tanner 法	24	242.93	23.52	0.9534	1.016	4.739
平均值：E_a=220.20 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$=21.18								

注：24 号函数：$f(\alpha)=2\alpha^{1/2},G(\alpha)=\alpha^{1/2}$.

(2) $f(\alpha)=2\alpha^{\frac{1}{2}}$, E =220.20$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, A =$10^{21.18}\mathrm{s^{-1}}$.

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=1.1998\times10^{22.18}\alpha^{1/2}\mathrm{e}^{-2.648\times10^4/T}$.

[6-13] [250]

方法	$f(\alpha)$	$E_a/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q
普适积分法	$3(1-\alpha)^{2/3}$	209.11	21.23	0.9997	0.0017
微分方程法	$3(1-\alpha)^{2/3}$	198.23	19.98	0.9981	0.0099
平均值		203.6	20.61		

[6-14] [251] (1) $f(\alpha)=1-\alpha$.

(2) E=207.98 kJ·mol^{-1}, A=$10^{15.64}$s^{-1}.

[6-15] [252] (1)

$\beta/(^\circ\mathrm{C{\cdot}min^{-1}})$	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	Šatava-Šesták 法		一般积分法		放热速率法	
			$E_a/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	$E_a/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	$E_a/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$
0.1 MPa								
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	103.52[1)]	9.02[1)]	101.01[2)]	8.70[2)]	117.94[3)]	10.00[3)]
20	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	117.95[4)]	10.51[4)]	115.88[5)]	10.27[5)]	111.72[6)]	9.49[6)]
30	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	118.90[7)]	10.64[7)]	116.71[8)]	10.39[8)]	72.41[9)]	5.45[9)]
40	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	114.10[10)]	10.12[10)]	111.61[11)]	9.83[11)]	88.69[12)]	6.99[12)]
平均值：$E_a=106.54\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}, \lg A=9.17$								
2MPa								
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	116.55[13)]	10.34[13)]	114.57[14)]	10.11[14)]	111.72[15)]	9.49[15)]
20	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	118.12[16)]	10.50[16)]	116.17[17)]	10.28[17)]	117.38[18)]	9.65[18)]
30	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	134.91[19)]	12.23[19)]	133.62[20)]	12.10[20)]	118.58[21)]	9.97[21)]
40	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	125.43[22)]	11.20[22)]	123.48[23)]	10.99[23)]	118.64[24)]	10.19[24)]
平均值：$E_a=120.82\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}, \lg A=10.56$								

1) $r=0.9942, Q=0.1874, d=0.0011$.

2) $r=0.9931, Q=1.0185, d=0.0070$.

3) $r=0.9899, Q=2.0466; d=0.0207$.

4) $r=0.9820, Q=0.5705, d=0.0103$.

5) $r=0.9792, Q=3.0635, d=0.0638$.

6) $r=0.9635, Q=4.0622, d=0.1484$.

7) $r=0.9668, Q=0.6169, d=0.0205$.

8) $r=0.9620, Q=3.2941, d=0.1253$.

9) $r = 0.9456, Q = 1.860, d = 0.1012.$

10) $r = 0.9878, Q = 0.2993, d = 0.0037.$

11) $r = 0.9858, Q = 1.6103, d = 0.0230.$

12) $r = 0.9575, Q = 3.1587, d = 0.1342.$

13) $r = 0.9992, Q = 0.0133, d = 0.00001.$

14) $r = 0.9991, Q = 0.0716, d = 0.00006.$

15) $r = 0.9857, Q = 1.0745, d = 0.0154.$

16) $r = 0.9992, Q = 0.0085, d = 0.000006.$

17) $r = 0.9991, Q = 0.0716, d = 0.00007.$

18) $r = 0.9857, Q = 1.0745, d = 0.0154.$

19) $r = 0.9692, Q = 1.5432, d = 0.0476.$

20) $r = 0.9652, Q = 8.2448, d = 0.2869.$

21) $r = 0.9686, Q = 6.2406, d = 0.1960.$

22) $r = 0.9823, Q = 0.5169, d = 0.0092.$

23) $r = 0.9796, Q = 2.7679, d = 0.0563.$

24) $r = 0.9463, Q = 7.2418, d = 0.3542.$

(2) 0.1 MPa 时, $f(\alpha) = 2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$, E_a=106.54 kJ·mol^{-1}, A=10$^{9.17}$s^{-1};

2 MPa 时, $f(\alpha)=2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$, E_a=120.82 kJ·mol^{-1}, A=10$^{10.56}$ s^{-1}.

(3) 0.1 MPa 时, $\frac{d\alpha}{dT} = 10^{10.25}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}e^{-1.281\times10^4/T}$;

2 MPa 时, $\frac{d\alpha}{dT} = 10^{11.64}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}e^{-1.453\times10^4/T}$.

[6-16] [253]　(1)

方法	$f(\alpha)$	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
普适积分法	$2(1-\alpha)^{1/2}$	248.8	22.30	0.9995	0.0104
	$(1-\alpha)^0$	220.1	19.60	0.9991	0.0138
	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-2}$	172.4	14.90	0.9862	0.1341
微分方程法	$(1-\alpha)^0$	198.2	17.36	0.9953	0.0589
放热速率法	$(1-\alpha)^{0.222}$	225.8	20.21	—	0.0040

(2) $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.222}$.

(3) E=225.8 kJ·mol^{-1}, A=10$^{20.21}$ s^{-1}.

(4) $\frac{d\alpha}{dT} = 10^{21.29}(1-\alpha)^{0.222}e^{-2.716\times10^4/T}$.

[6-17][254]　(1)

表 6-17-1　反应 I 的动力学参数

方法	β/ (°C· min $^{-1}$)	E/(kJ·mol^{-1})	lg (A/ s^{-1})	r	Q	d×10^3	函数 No.
一般积分法	5	146.16	17.7336	0.9895	0.6016	6.338	26
	10	124.99	14.7291	0.9919	0.1914	1.554	26
	20	148.09	17.8887	0.9848	0.1130	1.712	26
	40	160.16	19.5013	0.9719	0.3465	9.737	26
普适积分法	5	148.79	16.4748	0.9898	0.6000	6.085	26
	10	127.63	13.5443	0.9922	0.1908	1.482	26
	20	150.78	16.6428	0.9854	0.1129	16.50	26
	40	162.78	18.2260	0.9728	0.3462	94.23	26
MacCollum-Tanner 法	5	144.84	17.5103	0.9904	0.1129	10.89	26
	10	123.70	14.5109	0.9927	0.0381	4.200	26
	20	147.11	17.7095	0.9861	0.0213	2.958	26
	40	159.34	19.3463	0.9740	0.0652	16.93	26
Šatava-Šesták 法	5	144.94	17.5633	0.9904	0.1129	10.88	26
	10	124.97	14.7100	0.9927	0.0359	2.624	26
	20	147.08	17.7475	0.9861	0.0213	2.958	26
	40	158.62	19.3056	0.9740	0.0653	16.93	26
Agrawal 法	5	146.16	17.7326	0.9895	0.6017	63.38	26
	10	124.99	14.7276	0.9919	0.1914	15.54	26
	20	148.09	17.8876	0.9848	0.1130	17.12	26
	40	160.16	19.5004	0.9719	0.3465	97.37	26
Starink 法		152.35		0.9830	0.0751		
平均值		145.32	17.15				
Kissinger		152.8	18.8	0.9829			
Ozawa		151.4		0.9842			

表 6-17-2　反应 II 的动力学参数

方法	β/(°C · min^{-1})	E/(kJ · mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	$d \times 10^4$	函数
一般积分法	5	182.95	18.09	0.9930	0.0464	3.253	13
	10	194.90	19.54	0.9890	0.0802	8.811	13
	20	188.19	18.75	0.9807	0.1255	24.20	13
	40	190.11	18.91	0.9963	0.0223	0.829	13
普适积分法	5	184.97	16.80	0.9931	0.0464	3.253	13
	10	196.87	18.22	0.9892	0.0831	8.682	13
	20	190.20	17.46	0.9811	0.1256	23.77	13
	40	191.96	17.61	0.9964	0.0022	0.816	13
MacCollum-Tanner 法	5	183.53	18.11	0.9935	0.0088	0.566	13
	10	195.63	19.58	0.9898	0.0151	1.542	13
	20	188.99	18.80	0.9822	0.0237	4.242	13
	40	191.08	18.98	0.9966	0.0042	0.145	13
Šatava-Šesták 法	5	181.46	17.92	0.9935	0.0088	0.566	13
	10	192.89	19.33	0.9898	0.0152	1.542	13

续表

方法	$\beta/(^\circ\mathrm{C\,min^{-1}})$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$d\times10^4$	函数
Šatava-Šesták 法	20	186.62	18.58	0.9822	0.0237	4.224	13
	40	188.59	18.74	0.9966	0.0042	0.145	13
Agrawal 法	5	182.95	18.09	0.9930	0.0464	3.253	13
	10	194.90	19.54	0.9890	0.0802	8.811	13
	20	188.19	18.75	0.9807	0.1255	24.21	13
	40	190.11	18.91	0.9963	0.0230	0.089	13
Starink 法		190.93		0.9947	0.0240		
平均值		189.33	18.54				
Kissinger 法		191.40	19.01				
Ozawa 法		189.70					

(2) 反应 I 的动力学方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{10^{16.97}}{\beta}\cdot\alpha^{-\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{17\ 479.0}{T}\right)$$

反应 II 的动力学方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{10^{18.84}}{\beta}\cdot(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{22\ 772.4}{T}\right)$$

[6-18] [255] (1)

普适积分法		微分方程法		放热速率法	
$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(\mathrm{A/\ s^{-1}})$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$
132	9.9	139	9.7	135	9.1

(2) E_k =129.0 kJ·mol^{-1}, A_k =$10^{10.04}$ s^{-1}, r_k =0.99; E_o =130.6 kJ·mol^{-1}, $r_\mathrm{o}=0.99$.

[6-19] [256] (1)

方法	$\beta/(^\circ\mathrm{C\cdot min^{-1}})$	$E_\mathrm{k}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r_k	SD	函数 No.
MacCallum-Tanner 法	5	155.3	9.44	0.9978	0.1578	18
	10	145.4	8.72	0.9972	0.1655	18
	15	148.0	8.98	0.9956	0.1838	18
微分方程法	15	146.3	8.51	0.9829	0.7927	18
平均值		148.8	8.91			

(2)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_p/K	$E_\mathrm{k}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_\mathrm{k}/\mathrm{s^{-1}}$	r_k	$E_\mathrm{o}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	r_o
15	705.7					
10	692.2	149.6	$10^{9.05}$	0.989	153.2	0.991
5	678.5					

[6-20] Popescu 法是一种多重扫描速率法. 该法的优点在于确定最概然 $G(\alpha)$ 时, 既未引入温度积分任何近似, 又未考虑 $k(T)$ 的具体形式, 结果有相当高的精度.

[6-21] $f(\alpha)=(1-\alpha)$, E=97.95 kJ · mol^{-1}, A=10$^{6.3087}$ s^{-1}.

[6-22] $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$, $f(\alpha)=n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$ $\left(n=4, 3, \frac{5}{2}, 2, \frac{3}{2}, \frac{4}{3}, 1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$ 或$G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^n$, $f(\alpha)=\frac{1}{n}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)}$ $\left(n=\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1, \frac{3}{2}, 2, 3, 4\right)$

[6-23] $G(\alpha)=\alpha^{\frac{1}{n}}$, $f(\alpha)=n\alpha^{\frac{n-1}{n}}$ $\left(n=4, 3, 2, 1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$ 或 $G(\alpha)=\alpha^n, f(\alpha)=\frac{1}{n}\alpha^{-(n-1)}$ $\left(n=\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2\right)$

[6-24] $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^n$, $f(\alpha)=\frac{1}{n}(1-\alpha)^{1-n}$ $\left(n=\frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 2, 3, 4\right)$

[6-25] 计算结果如表 6-25-1 和表 6-25-2 所示.

表 6-25-1　双等双步法算得的结果

T/K	机理	a	b	r
336.245	AE2	0.3126	−0.4990	−0.9999
	AE3	0.4848	−0.3327	−0.9999
	AE4	−0.6078	−0.2495	−0.9999
	D1	−0.6306	−1.6308	−0.9977
	D2	−0.5153	−1.7408	−0.9989
	D3	−0.8641	−1.8660	−0.9997
	D4	−0.9498	−1.7824	−0.9992
	R(n=1)	0.0231	−0.9980	−0.9999
	R(n=0.5)	−0.0747	−0.9021	−0.9994
344.346	AE2	0.4739	0.4967	−0.9999
	AE3	0.5924	−0.3311	−0.9999
	AE4	0.6885	−0.2483	−0.9999
	D1	−0.2905	−1.4285	−0.9917
	D2	−0.0997	−1.5800	−0.9959
	D3	−0.3403	−1.7750	−0.9991
	D4	−0.4990	−1.6440	−0.9972
	R(n=1)	0.3458	−0.9933	−0.9999
	R(n=0.5)	0.1606	−0.8396	−0.9979
352.535	AE2	0.6404	−0.5111	−0.9997
	AE3	0.7034	−0.3407	−0.9997
	AE4	0.7718	−0.2555	−0.9997

续表

T/K	机理	a	b	r
	D1	0.2130	−1.5034	−0.9861
	D2	0.4463	−1.6491	−0.9923
	D3	0.2626	−1.8381	−0.9975
	D4	0.0656	−1.7110	−0.9944
	R(n=1)	0.6788	−1.0221	−0.9997
	R(n=0.5)	0.4481	−0.8726	−0.9955
362.363	AE2	0.8088	−0.4974	−0.9999
	AE3	0.8156	−0.3316	−0.9999
	AE4	0.8559	−0.2487	−0.9999
	D1	0.7267	−1.4681	−0.9917
	D2	1.088	−1.6119	−0.9957
	D3	0.8801	−1.7936	−0.9989
	D4	0.6464	−1.6716	−0.9971
	R(n=1)	1.0156	−0.9947	−0.9999
	R(n=0.5)	0.7433	−0.8521	−0.9977
367.602	AE2	0.8924	−0.4897	−0.9999
	AE3	0.8713	−0.3265	−0.9999
	AE4	0.8977	−0.2449	−0.9999
	D1	0.9886	−1.4323	−0.9965
	D2	1.2989	−1.5818	−0.9984
	D3	1.1939	−1.7646	−0.9998
	D4	0.9448	−1.6421	−0.9990
	R(n=1)	1.1827	−0.9794	−0.9999
	R(n=0.5)	0.8943	−0.8373	−0.9993

表 6-25-2　Flynn-Wall-Ozawa 法算得的 E 和 A 值

α	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A\times10^{12}/\ \text{s}^{-1}$	r
0.1	84.87	1.4927	−0.9999
0.4	85.14	1.6389	−0.9999
0.8	85.34	1.7579	−0.9999
0.9	85.41	1.7978	−0.9999

据此得：$f(\alpha)=1-\alpha$, $G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$, $E=85.19\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{12.22}\text{s}^{-1}$.

[6-26]　一种多重扫描速率法.

[6-27]　该方法的优点是活化能与机理函数分别确定, 确定 $G(\alpha)$ 时不受 E 值的影响, 求 E 值时也不受 $G(\alpha)$ 的影响.

第 7 章　动力学补偿效应

[7-1] [257]　$\ln A=4.0558E+2.2973$, $r=0.9989$.

[7-2]　$\ln A$ 与 E 呈线性关系的现象称动力学补偿效应.

[7-3]　(1) 对同一反应采用不同机理函数处理的系统, (2) 对性质相近的同类型物质在相同实验条件下进行的同类型反应, (3) 对同一物质在不同实验条件下发生不同反应的系统, (4) 对同一物质同一反应不同经验函数指数间呈现的补偿效应, (5) 不同方法处理同一组 TA 数据所得动力学参数间呈现的动力学补偿效应.

[7-4]　(1) 反应 I:

函数 No.	C-R 法			Achar 法		
	$E/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	$E/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\ln(A/\mathrm{s^{-1}})$	r
1	262.808	62.454	0.995	265.716	65.853	0.993
2	279.500	66.201	0.995	299.826	74.087	0.998
3	287.070	66.705	0.995	316.704	76.991	0.997
4	303.250	70.993	0.993	347.472	85.030	0.990
5	247.823	56.243	0.996	244.215	57.979	0.990
6	364.785	87.256	0.973	439.774	109.147	0.956
7	161.550	38.832	0.985	222.650	57.213	0.961
8	105.058	24.738	0.985	166.157	43.144	0.948
9	76.811	17.593	0.984	137.917	36.025	0.936
10	48.565	10.303	0.982	109.664	28.788	0.916
11	34.442	6.543	0.980	95.541	25.084	0.900
12	141.769	32.835	0.994	176.499	44.462	0.993
13	147.661	34.012	0.992	191.883	48.076	0.984
14	127.440	29.667	0.995	130.384	33.096	0.983
15	59.756	12.878	0.995	62.664	16.372	0.942
16	37.195	7.060	0.994	40.102	10.622	0.877
17	25.914	4.027	0.993	28.822	7.663	0.796
18	219.742	54.329	0.932	314.952	81.330	0.902
19	38.223	8.458	0.661	268.801	68.579	0.929

反应 III:

函数 No.	C-R 法			Achar 法		
	$E/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\ln\ (A/\mathrm{s^{-1}})$	r	$E/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$	$\ln\ (A/\mathrm{s^{-1}})$	r
1	159.861	19.731	0.892	57.338	8.648	0.555
2	183.889	22.863	0.922	110.417	15.996	0.845
3	195.692	23.209	0.936	138.513	18.706	0.920
4	221.133	27.179	0.958	189.051	26.302	0.973
5	142.762	14.699	0.875	33.111	2.585	0.372
6	322.21	42.746	0.990	340.666	49.088	0.980
7	125.905	16.000	0.978	121.919	19.207	0.960
8	79.201	9.011	0.975	75.215	12.276	0.899
9	55.849	5.399	0.971	51.862	8.726	0.806

续表

函数 No.	C-R 法			Achar 法		
	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln\ (A/\mathrm{s}^{-1})$	r	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\ln\ (A/\mathrm{s}^{-1})$	r
10	32.496	1.959	0.962	28.510	5.058	0.581
11	20.820	−0.482	0.948	16.834	3.139	0.380
12	94.230	10.38	0.934	46.111	7.120	0.923
13	103.462	11.323	0.951	71.381	10.513	0.966
14	72.826	7.411	0.873	−29.696	−3.580	0.537
15	29.309	0.733	0.819	−73.213	−10.040	0.934
16	14.804	−1.872	0.730	−87.719	−12.368	0.969
17	7.551	−3.507	0.584	−94.972	−13.617	0.978
18	224.442	31.322	0.977	273.534	41.993	0.933
19	61.600	7.102	0.861	197.727	29.907	0.943

(2) 反应 I：$\ln A = 0.2412E - 1.3223$, $r = 0.9993$;

反应 III：$\ln A = 0.1431E - 3.3022$, $r = 0.9957$;

(3) 反应 I：$f(\alpha) = \dfrac{3}{2}(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$;

反应 III：$f(\alpha) = (1+\alpha)$;

(4) 反应 I：E=246.02 kJ·mol^{-1}, $\ln(A/\mathrm{s}^{-1}) = 57.10$;

反应 III：E=123.91 kJ·mol^{-1}, $\ln(A/\mathrm{s}^{-1}) = 17.60$.

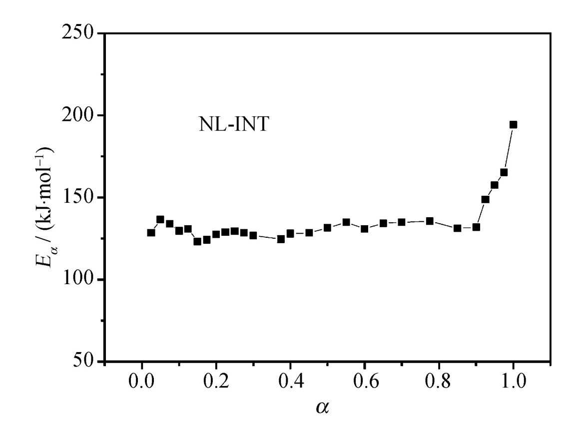
[7-5]　(1) $\ln A = 0.2175E - 3.4118$, $r = 0.9982$;

(2) $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$;

(3) E=153.02 kJ·mol^{-1},$\ln(A/\mathrm{s}^{-1}) = 32.39$.

第 8 章　非线性等转化率的微分法和积分法

[8-1]　(1)



(2)

No.	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	机理函数	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	d
1	1.5	R_1	136.43	13.01	0.9940	0.0451	0.0003
2	2.5	R_1	119.68	11.08	0.9915	0.0641	0.0005
3	5.0	R_1	127.06	11.90	0.9846	0.1153	0.0018
4	10.0	R_1	130.18	12.30	0.9958	0.0312	0.0001
平均值			128.34	12.07			

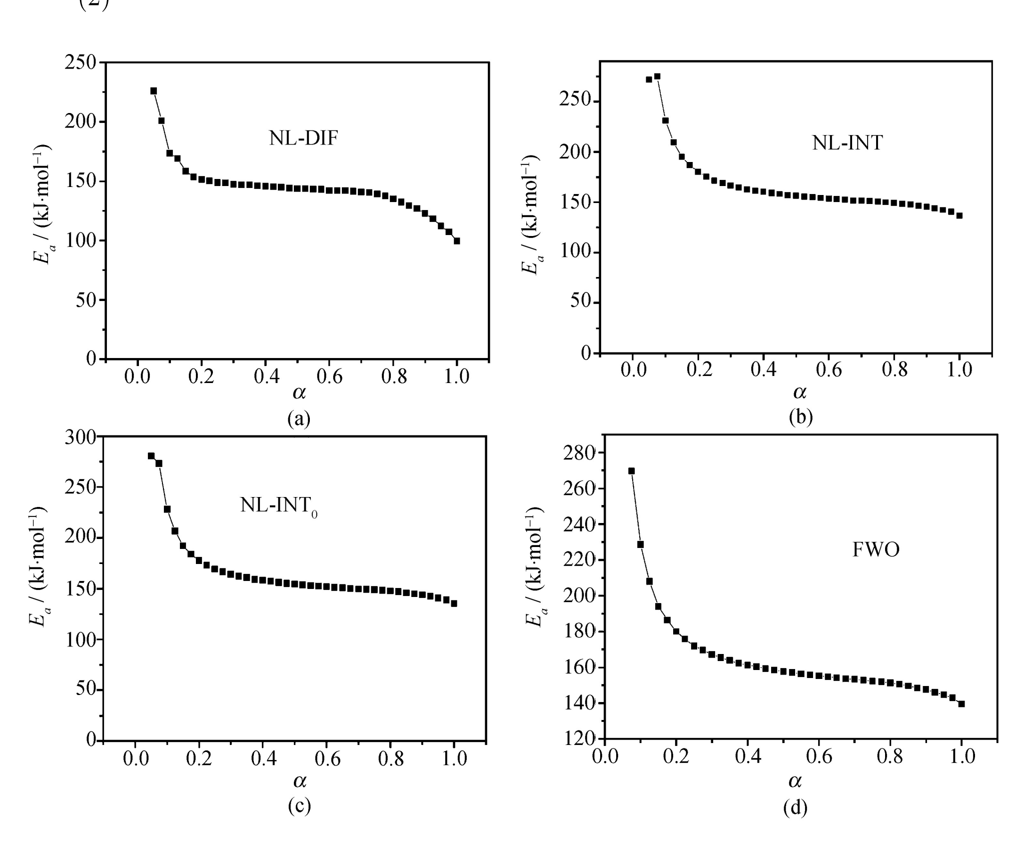
[8-2] [258] (1)

No.	α	$E_\alpha/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
		NL-DIF 法	NL-INT 法	NL-INT_0 法	Flynn-Wall-Ozawa 法
1	0.050	226.08	271.69	280.50	—
2	0.075	200.92	274.91	273.04	269.80
3	0.100	173.64	231.31	228.30	228.57
4	0.125	169.12	209.60	206.68	208.00
5	0.150	158.54	194.97	192.08	194.13
6	0.175	153.53	186.83	184.04	186.44
7	0.200	151.38	180.13	177.51	180.10
8	0.225	150.27	175.52	173.01	175.74
9	0.250	148.77	171.45	169.04	171.91
10	0.275	148.44	169.08	166.71	169.68
11	0.300	147.42	166.54	164.24	167.29
12	0.325	146.86	164.58	162.33	165.45
13	0.350	146.82	162.89	160.69	163.86
14	0.375	146.14	161.21	158.98	162.20
15	0.400	145.69	160.25	158.14	161.39
16	0.425	145.49	159.25	157.19	160.46
17	0.450	145.00	158.16	156.13	159.44
18	0.475	144.12	157.17	155.19	158.51
19	0.500	143.64	156.31	154.38	157.71
20	0.525	143.50	155.66	153.76	157.11
21	0.550	143.36	154.93	153.06	156.43
22	0.575	143.11	154.30	152.46	155.84
23	0.600	142.26	153.64	151.84	155.23
24	0.625	142.03	153.17	151.39	154.80
25	0.650	142.08	152.60	150.85	154.27
26	0.675	141.44	151.97	150.24	153.68
27	0.700	140.97	151.59	149.87	153.33
28	0.725	140.52	151.11	149.41	152.88
29	0.750	139.26	150.59	148.90	152.40
30	0.775	137.69	150.11	148.45	151.96
31	0.800	135.14	149.41	147.76	151.31

续表

No.	α	$E_\alpha/(\text{kJ·mol}^{-1})$			
		NL-DIF 法	NL-INT 法	NL-INT_0 法	Flynn-Wall-Ozawa 法
32	0.825	132.40	148.62	146.97	150.56
33	0.850	129.56	147.66	146.02	149.66
34	0.875	126.86	146.45	144.83	148.52
35	0.900	122.77	145.46	143.85	147.60
36	0.925	118.34	143.89	142.29	146.11
37	0.950	112.15	142.32	140.73	144.64
38	0.975	107.24	140.49	138.91	142.92
39	1.000	99.56	136.80	135.24	139.46
	α 范围：0.125～0.825				
平均值		145.34 kJ·mol^{-1}	162.47kJ·mol^{-1}	160.39kJ·mol^{-1}	163.52kJ·mol^{-1}

(2)



由 NL-DIF (a), NL-INT (b), NL-INT_0(c) 和 FWO (d) 法得到的 E_a-α 关系曲线

(3) $\alpha = 0.125 \sim 0.825$

(4)

No.	方程	函数	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	$d\times10^2$
			β = 2.5 °C·min^{-1}				
1	(1)	$(1-\alpha)^{0.5}$	156.88	10.75	0.9865	0.2647	0.3569
2	(2)	$(1-\alpha)^{0.5}$	175.47	13.24	0.9900	0.2448	0.2452
3	(3)	$(1-\alpha)^{0.5}$	156.88	11.51	0.9991	0.0170	0.0015
4	(4)	$(1-\alpha)^{0.5}$	158.81	11.66	0.9992	0.0033	0.0003
5	(5)	$(1-\alpha)^{0.5}$	158.13	11.62	0.9992	0.0033	0.0003
6	(6)	$(1-\alpha)^{0.5}$	156.88	11.49	0.9991	0.0170	0.0015
7	(7)	$(1-\alpha)^{0.5}$	157.09	11.53	0.9991	0.0170	0.0015
			β = 5 °C·min^{-1}				
8	(1)	$(1-\alpha)^{0.5}$	148.58	10.10	0.9879	0.2276	0.2747
9	(2)	$(1-\alpha)^{0.5}$	169.42	12.70	0.9916	0.2035	0.1698
10	(3)	$(1-\alpha)^{0.5}$	150.92	11.01	0.9990	0.0196	0.0020
11	(4)	$(1-\alpha)^{0.5}$	152.96	11.16	0.9991	0.0038	0.0004
12	(5)	$(1-\alpha)^{0.5}$	152.61	11.16	0.9991	0.0038	0.0004
13	(6)	$(1-\alpha)^{0.5}$	150.92	10.98	0.9990	0.0196	0.0020
14	(7)	$(1-\alpha)^{0.5}$	151.14	11.03	0.9990	0.0196	0.0020
			β = 10 °C·min^{-1}				
15	(1)	$(1-\alpha)^{0.5}$	139.83	9.12	0.9947	0.1108	0.0591
16	(2)	$(1-\alpha)^{0.5}$	152.73	11.08	0.9958	0.1026	0.0425
17	(3)	$(1-\alpha)^{1.0}$	155.94	11.49	0.9928	0.1863	0.1340
18	(4)	$(1-\alpha)^{1.0}$	158.25	11.67	0.9936	0.0355	0.0229
19	(5)	$(1-\alpha)^{1.0}$	157.59	11.63	0.9936	0.0355	0.0229
20	(6)	$(1-\alpha)^{1.0}$	155.94	11.46	0.9928	0.1863	0.1340
21	(7)	$(1-\alpha)^{1.0}$	156.16	11.51	0.9928	0.1864	0.1335
			β = 15 °C·min^{-1}				
22	(1)	$(1-\alpha)^{0.5}$	145.98	9.83	0.9828	0.3852	0.6644
23	(2)	$(1-\alpha)^{0.5}$	163.06	12.10	0.9871	0.3569	0.4604
24	(3)	$(1-\alpha)^{1.0}$	158.54	11.81	0.9926	0.1907	0.1402
25	(4)	$(1-\alpha)^{1.0}$	160.93	12.00	0.9934	0.0363	0.0239
26	(5)	$(1-\alpha)^{1.0}$	160.12	11.95	0.9934	0.0363	0.0239
27	(6)	$(1-\alpha)^{1.0}$	158.54	11.79	0.9926	0.1907	0.1401
28	(7)	$(1-\alpha)^{1.0}$	158.77	11.83	0.9927	0.1908	0.1396
			β = 20 °C·min^{-1}				
29	(1)	$(1-\alpha)^{0.5}$	144.50	9.50	0.9869	0.3370	0.4406
30	(2)	$(1-\alpha)^{0.5}$	154.26	11.25	0.9890	0.3214	0.3528
31	(3)	$(1-\alpha)^{1.0}$	144.33	10.50	0.9899	0.2589	0.2619
32	(4)	$(1-\alpha)^{1.0}$	146.72	10.68	0.9910	0.4936	0.0442
33	(5)	$(1-\alpha)^{1.0}$	146.70	10.72	0.9910	0.0494	0.0442
34	(6)	$(1-\alpha)^{1.0}$	144.33	10.47	0.9899	0.2589	0.2619
35	(7)	$(1-\alpha)^{1.0}$	144.57	10.52	0.9899	0.2590	0.2608
			平均值：n= 0.71; E_a= 154.41 kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1}) = 11.22				

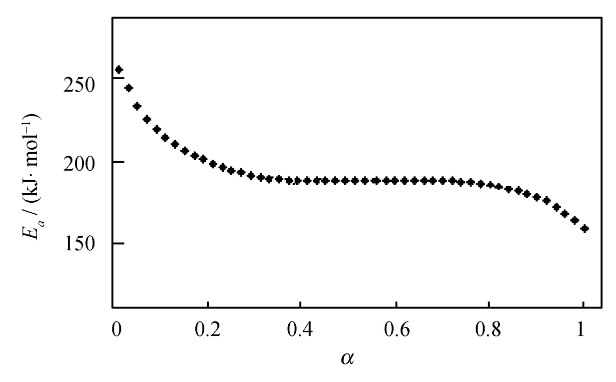
注：方程 (1) 为微分方程法；方程 (2) 为 A-B-S-W 方程；方程 (3) 为一般积分法；方程 (4) 为 MCT 方程；方程 (5) 为 Šatava – Šesták 方程；方程 (6) 为 C-R 方程；方程 (7) 为 MKN 方程.

(5) $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.71}$, $E = 154.41$ kJ·mol^{-1}, A=$10^{11.22}$s^{-1}.

[8-3] $\overline{E_\alpha}$=99.07 kJ·mol^{-1}.

[8-4] 不是的. 因为当 E 随 α 变化超过了 20% 时, 说明该反应不是简单反应, 而是复杂反应, 所以所得到的机理函数只是一种表观的机理函数.

[8-5] (1)



由 FWO 法得到的 E_a-α 关系曲线

(2) $\alpha = 0.25 \sim 0.85$

(3) 逻辑选择结果:

方法	函数号	β/(K·min^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q
一般积分法	12	2.5	217.90	21.92	0.9955	0.0225
	12	5	187.34	18.51	0.9939	0.0303
	12	7.5	188.34	18.59	0.9968	0.0162
	12	10	188.95	18.64	0.9950	0.0251
MacCallum-Tanner 法	12	2.5	218.65	21.98	0.9958	0.0043
	12	5	187.97	18.54	0.9944	0.0057
	12	7.5	189.05	18.63	0.9970	0.0031
	12	10	189.71	18.69	0.9954	0.0047
Šatava-Šesták 法	12	2.5	214.63	21.60	0.9958	0.0043
	12	5	185.65	18.32	0.9944	0.5723
	12	7.5	186.67	18.41	0.9970	0.0031
	12	10	187.30	18.46	0.9954	0.0047
Agrawal 法	12	2.5	217.90	21.92	0.9955	0.2254
	12	5	187.34	18.51	0.9939	0.0303
	12	7.5	188.34	18.59	0.9968	0.0162
	12	10	188.95	18.64	0.9950	0.0251
平均值:			195.29	19.37		
Flynn-Wall-Ozawa 法			196.74		0.9962	0.0016
Kissinger 法			198.95	19.72	0.9958	0.0083

(4) $f(\alpha)$=(5/2)(1$-\alpha$)[$-\ln(1-\alpha)$]$^{3/5}$, E_a=195.29 kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1})=19.37

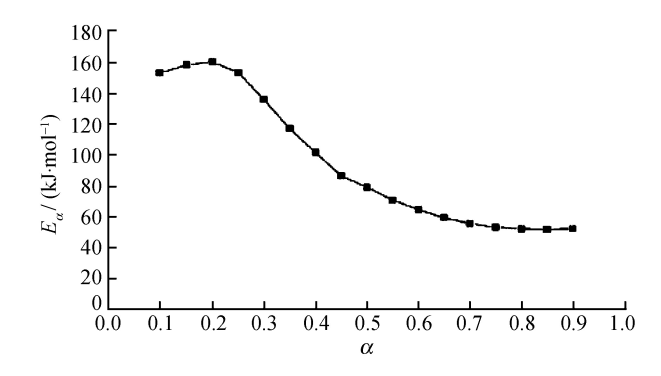
[8-6]

No.		$T/°C$															$E/(kJ\cdot mol^{-1})$
		55	65	70	75	85	100	115	130	135	140	145	150	160	170	180	200	
1	TNMA																	
	$t_{1/2}$ /min								189	174	89	65	28					160.22
	W_0 /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.302	0.37		1.40	2.60					159.67
	W_M /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								1.095	2.89		6.30	16.12					174.61
	$t_{0.066\%}$ /min	67500	35000	26800	22900													52.55
2	BTNEDA																	
	$t_{1/2}$ /min								9540		1607		449.5	110.3	26.0			215.31
	W_0 /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.001				0.032	0.090	0.30			211.82
	W_{M1}/$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.02107		0.1665		0.6924	2.198	11.78			226.51
	1																	
	W_{M2} /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.2402		0.6950		2.500	10.87	44.5			195.55
	t_M /min								10300		1910		497	120	26.9			217.81
	$t_{0.01\%}$ /min			65760		7428	1212	567	28.2									138.00
3	TNETB																	
	$t_{1/2}$ /min												800	220	70	31.5	6.8	157.21
	W_0 /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.021		0.091		0.215	0.73	2.81			176.26
	W_M /$(mL\cdot g^{-1}\cdot min^{-1})$								0.058		0.144		0.428	1.26	4.06	10.80		161.38
	t_M /min								1600		700		140	50	15	10		165.04
	$t_{0.005\%}$ /min	61000	38000	27000	5720	1720												121.82

[8-7] (1)

α	$T/°C$					$E_\alpha/(kJ \cdot mol^{-1})$				
	$\beta/(°C \cdot min^{-1})$					迭代次数				
	3	5	7	10	12	0	1	2	3	4
0.1	290.25	300.35	306.43	310.54	314.14	150.60	149.80	149.76	149.76	
0.15	297.08	306.89	312.96	317.66	320.37	152.83	152.05	152.01	152.00	
0.2	302.13	311.64	317.40	322.71	325.71	157.18	156.54	156.51	156.51	
0.25	306.00	315.50	321.56	328.05	330.75	150.28	149.22	149.16	149.16	
0.3	308.97	319.07	326.31	334.58	336.69	131.62	129.53	129.42	129.42	
0.35	311.34	322.93	331.35	342.00	343.51	111.99	108.83	108.67	108.66	
0.4	314.02	326.79	336.69	350.61	350.33	83.29	78.572	78.34	78.33	78.33
0.45	316.39	328.28	342.62	359.52	357.75	80.28	75.377	75.14	75.13	75.13
0.5	319.07	335.71	349.44	368.72	365.46	72.84	67.50	67.25	67.24	67.23
0.55	321.74	340.16	356.56	378.51	374.07	64.73	58.92	58.66	58.64	58.64
0.6	325.01	345.21	364.57	388.31	382.67	59.00	52.84	52.57	52.56	52.56
0.65	328.28	351.45	373.47	398.99	392.75	53.97	47.50	47.22	47.21	47.21
0.7	332.44	359.77	383.26	410.27	402.84	50.42	43.70	43.42	43.41	43.41
0.75	338.38	372.55	394.54	423.33	415.00	48.01	41.07	40.80	40.79	40.79
0.8	346.70	387.99	407.59	436.39	428.65	46.97	39.85	39.58	39.57	
0.85	357.09	405.23	423.02	449.75	442.89	46.52	39.23	38.96	38.95	
0.9	371.06	428.40	442.60	464.29	458.91	46.42	38.95	38.67	38.66	

(2)



(3) 在反应 I 的过程中 E_α 值并非恒定, 而是随 α 变化, 表明分解过程是多步反应, 很难用动力学机理描述.

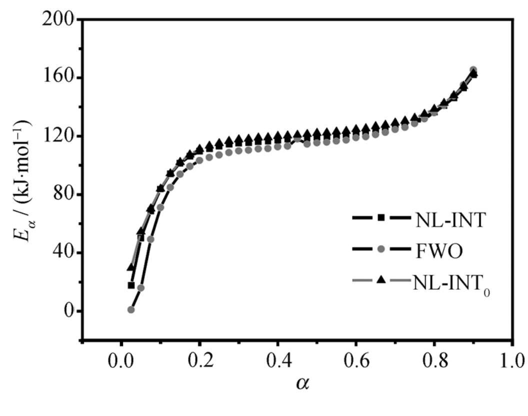
[8-8] (1) $E_k = 101.85 kJ \cdot mol^{-1}$, $A_k = 10^{7.35} s^{-1}$, $r_k = 0.9814$; $E_o = 105.53 kJ \cdot mol^{-1}$, $r_k = 0.9842$.

(2) $T_{p0} = 236.43°C$, $T_b = 258.72°C$

(3)

No.	α	$E_\alpha/(\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}})$		
		NL-INT 法	NL-INT$_0$ 法	FWO 法
1	0.050	17.78	1.00	29.61
2	0.075	49.93	15.89	54.52
3	0.100	68.80	49.25	70.30
4	0.125	83.71	71.12	83.93
5	0.150	94.27	84.89	94.45
6	0.175	101.58	93.88	102.19
7	0.200	106.18	99.32	107.29
8	0.225	109.61	103.32	111.18
9	0.250	111.43	105.39	113.34
10	0.275	112.99	107.19	115.14
11	0.300	114.31	108.76	116.63
12	0.325	115.29	109.96	117.73
13	0.350	115.57	110.35	118.11
14	0.375	116.33	111.31	118.91
15	0.400	116.46	111.55	119.09
16	0.425	117.42	112.77	120.04
17	0.450	117.75	113.23	120.38
18	0.475	118.20	118.20	120.83
19	0.500	118.79	114.63	121.41
20	0.525	119.50	115.52	122.10
21	0.550	119.73	115.87	122.32
22	0.575	120.46	116.79	123.03
23	0.600	120.92	117.37	123.47
24	0.625	122.25	119.01	124.76
25	0.650	122.81	119.70	125.29
26	0.675	124.28	121.15	126.71
27	0.700	125.26	122.68	127.65
28	0.725	126.87	124.61	129.20
29	0.750	128.16	126.15	130.44
30	0.775	130.31	128.69	132.51
31	0.800	133.09	131.95	135.17
32	0.825	136.65	136.10	138.59
33	0.850	140.94	141.08	142.71
34	0.875	146.40	147.39	147.95
35	0.900	153.08	155.10	154.36
36	0.925	162.05	165.42	162.96
37	0.950	173.41	178.56	173.84
38	0.975	186.18	193.53	186.01
α 范围: 0.30 ～ 0.80				
平均值		$122.20\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$	$118.93\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$	$124.65\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$

(4)



E_α-α 关系曲线

(5) E_α 值恒定的 α 范围：0.3~0.8.

(6)

No.	方程	$G(\alpha)$	E_α /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
			$\beta = 2.5$ K·min^{-1}				
1	(I)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	117.47	8.840	0.9895	0.033 45	3.526×10^{-4}
2	(II)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	118.55	8.895	0.9909	0.006 278	5.7×10^{-6}
3	(III)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	120.11	9.131	0.9909	0.006 28	5.7×10^{-6}
4	(IV)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	117.47	8.806	0.9895	0.033 45	3.526×10^{-4}
5	(V)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	117.47	8.838	0.9895	0.033 45	3.526×10^{-4}
6	(VI)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	117.47	8.837	0.9895	0.033 45	3.526×10^{-4}
7	(VII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	126.31	9.738	0.9909	0.032 85	3.026×10^{-4}
8	(VIII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	117.69	8.859	0.9895	0.034 48	3.504×10^{-4}
			$\beta = 5$ K·min^{-1}				
9	(I)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	86.73	5.891	0.9999	0.000 104	3.59×10^{-9}
10	(II)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	87.68	5.948	0.9999	2.107×10^{-5}	6.406×10^{-10}
11	(III)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	90.96	6.429	0.9999	2.107×10^{-5}	6.406×10^{-10}
12	(IV)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	86.73	5.844	0.9999	1.042×10^{-4}	3.59×10^{-9}
13	(V)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	86.73	5.886	0.9999	1.042×10^{-4}	3.59×10^{-9}
14	(VI)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	86.73	5.884	0.9999	1.042×10^{-4}	3.59×10^{-9}
15	(VII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	95.65	6.792	0.9999	1.117×10^{-4}	3.396×10^{-9}
16	(VIII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	86.99	5.907	0.9999	1.045×10^{-4}	3.581×10^{-9}
			$\beta = 10$ K·min^{-1}				
17	(I)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	136.37	10.605	0.9999	3.119×10^{-4}	3.019×10^{-8}
18	(II)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	138.07	10.720	0.9999	5.762×10^{-5}	4.784×10^{-9}
19	(III)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	138.54	10.818	0.9999	3.241×10^{-5}	2.691×10^{-9}
20	(IV)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	136.37	10.574	0.9999	3.119×10^{-4}	3.019×10^{-8}

续表

No.	方程	$G(\alpha)$	E_α /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
21	(V)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	136.37	10.603	0.9999	3.119×10^{-4}	3.019×10^{-8}
22	(VI)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	136.37	10.602	0.9999	3.119×10^{-4}	3.019×10^{-8}
23	(VII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	145.69	11.500	0.9999	3.055×10^{-4}	2.537×10^{-8}
24	(VIII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	136.60	10.620	0.9999	3.117×10^{-4}	2.998×10^{-8}
$\beta = 20$ K·min^{-1}							
25	(I)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	92.75	6.672	0.9969	9.383×10^{-3}	2.90×10^{-5}
26	(II)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	94.15	6.765	0.9974	1.798×10^{-3}	4.666×10^{-6}
27	(III)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	97.07	7.192	0.9974	1.798×10^{-3}	4.666×10^{-6}
28	(IV)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	92.75	6.626	0.9969	9.383×10^{-3}	2.900×10^{-5}
29	(V)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	92.75	6.668	0.9969	9.383×10^{-3}	2.900×10^{-5}
30	(VI)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	92.75	6.665	0.9969	9.383×10^{-3}	2.900×10^{-5}
31	(VII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	102.08	7.571	0.9974	9.533×10^{-3}	2.474×10^{-5}
32	(VIII)	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	93.03	6.689	0.9969	9.389×10^{-3}	2.881×10^{-5}
平均值：E_α= 110.08 kJ·mol^{-1},lg(A/s^{-1}) = 8.17							

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$$

E_α =110.08kJ·mol^{-1}, A =10$^{8.17}$s^{-1}

(7) $\dfrac{d\alpha}{dT} = \dfrac{10^{8.35}}{\beta}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}\exp\left(-\dfrac{1.324\times10^4}{T}\right)$

(8) $\Delta S^{\neq}$ = −92.98 J·mol^{-1}·K^{-1}, $\Delta H^{\neq}$ =105.84 kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\neq}$ =157.46 kJ·mol^{-1}.

[8-9] (1)E_k = 151.95kJ·mol^{-1}, $A_k = 10^{13.18}$s^{-1}, r_k = 0.9933; E_o = 152.88kJ·mol^{-1}, r_o = 0.9940.

(2) T_{p0} = 233.38°C, T_b = 248.16°C

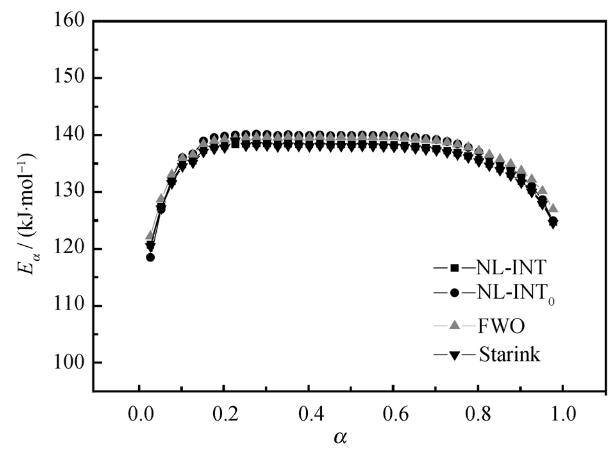
(3)

No.	α	E_α/(kJ · mol^{-1})			
		NL-INT 法	NL-INT$_0$ 法	FWO 法	Starink 法
1	0.025	120.71	118.50	122.25	120.43
2	0.050	127.43	126.92	128.73	127.11
3	0.075	131.88	132.37	133.04	131.54
4	0.100	134.86	136.02	135.94	134.51
5	0.125	135.49	136.70	136.58	135.14
6	0.150	137.40	138.95	138.43	137.04
7	0.175	137.95	139.56	138.99	137.60
8	0.200	138.18	139.78	139.24	137.83
9	0.225	138.38	139.99	139.46	139.03
10	0.250	138.48	140.09	139.58	138.14
11	0.275	138.54	140.15	139.66	138.20
12	0.300	138.50	140.09	139.65	138.16
13	0.325	138.36	139.91	139.53	138.02
14	0.350	138.49	140.07	139.67	138.15
15	0.375	138.41	139.97	139.61	138.07

续表

No.	α	$E_\alpha/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$			
		NL-INT 法	$\mathrm{NL\text{-}INT_0}$ 法	FWO 法	Starink 法
16	0.400	138.35	139.90	139.57	138.02
17	0.425	138.46	140.03	139.69	138.13
18	0.450	138.32	139.88	139.58	138.00
19	0.475	138.37	139.95	139.64	138.05
20	0.500	138.34	139.93	139.62	138.02
21	0.525	138.39	140.01	139.69	138.07
22	0.550	138.35	139.97	139.66	138.03
23	0.575	138.30	139.92	139.62	137.98
24	0.600	138.26	139.90	139.60	137.94
25	0.625	138.17	139.80	139.52	137.85
26	0.650	137.97	139.60	139.35	137.66
27	0.675	137.78	139.40	139.18	137.47
28	0.700	137.62	139.23	139.04	137.31
29	0.725	137.28	138.85	138.73	136.97
30	0.750	136.89	138.42	138.37	136.59
31	0.775	136.35	137.80	137.87	136.05
32	0.800	135.67	137.03	137.23	135.37
33	0.825	134.92	136.16	136.53	134.63
34	0.850	134.09	135.25	135.75	133.80
35	0.875	133.16	134.22	134.89	132.88
36	0.900	131.92	132.83	133.72	131.65
37	0.925	130.27	131.00	132.18	130.01
38	0.950	128.13	128.64	130.16	127.88
39	0.975	124.73	124.94	126.98	124.51
α 范围：0.200 ～ 0.800					
平均值		$138.01\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	$139.59\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	$139.29\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	$137.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(4)



E_α-α 关系曲线

(5) E_α 值恒定的 α 范围：0.200~0.800.

(6)

No.	方法	$G(\alpha)$	E_a /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
			$\beta = 5$ K·min^{-1}				
1	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	147.86	10.90	0.9994	0.005 841	3.292×10^{-6}
2	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	143.76	12.03	0.9994	0.005 792	3.4223×10^{-6}
3	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.67	12.33	0.9999	0.000 197	3.8225×10^{-9}
4	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	150.88	11.19	0.9999	0.000 193 3	3.4681×10^{-9}
5	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	147.54	12.36	0.9999	0.000 035 76	5.9468×10^{-10}
6	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	147.48	12.40	0.9999	0.000 035 76	5.9468×10^{-10}
7	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.67	12.33	0.9999	0.000 197 3	3.8225×10^{-9}
8	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.67	12.30	0.9999	0.000 197 3	3.8225×10^{-9}
9	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.67	12.33	0.9999	0.000 197 3	3.8225×10^{-9}
10	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.67	12.33	0.9999	0.000 197 3	3.8225×10^{-9}
11	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	155.09	13.21	0.9999	0.000 189 6	3.1529×10^{-9}
12	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.86	12.34	0.9999	0.000 197	3.7927×10^{-9}
			$\beta = 10$K·min^{-1}				
13	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	162.31	12.30	0.9985	0.014 41	2.0574×10^{-5}
14	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	158.12	13.46	0.9984	0.014 47	2.1832×10^{-5}
15	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.98	14.05	0.9999	0.000 248 9	6.023×10^{-9}
16	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	168.29	12.88	0.9999	0.000 250 5	5.7937×10^{-9}
17	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	165.17	14.13	0.9999	0.000 047 6	1.0555×10^{-9}
18	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	164.13	14.05	0.9999	0.000 047 6	1.0555×10^{-9}
19	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.98	14.05	0.9999	0.000 248 9	6.023×10^{-9}
20	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.98	14.03	0.9999	0.000 248 9	6.023×10^{-9}
21	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.98	14.05	0.9999	0.000 248 9	6.023×10^{-9}
22	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.98	14.05	0.9999	0.000 248 9	6.023×10^{-9}
23	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	172.60	14.94	0.9999	0.000 252 4	5.596×10^{-9}
24	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	164.16	14.07	0.9999	0.000 249 0	5.596×10^{-9}
			$\beta = 15$K·min^{-1}				
25	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	150.89	11.24	0.9916	0.017 942	3.3048×10^{-5}
26	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	146.68	12.37	0.9980	0.018 018	3.526×10^{-5}
27	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.77	13.18	0.9999	0.000 360 3	1.2715×10^{-8}
28	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	159.10	12.04	0.9999	0.000 349 0	1.1274×10^{-8}
29	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	155.93	13.25	0.9999	0.000 063 73	1.8879×10^{-9}
30	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	155.41	13.23	0.9999	0.000 063 73	1.8879×10^{-9}
31	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.77	13.18	0.9999	0.000 360 3	1.2715×10^{-8}
32	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.77	13.16	0.9999	0.000 360 3	1.2715×10^{-8}
33	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.77	13.18	0.9999	0.000 360 3	1.2715×10^{-8}
34	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.77	13.18	0.9999	0.000 360 3	1.2715×10^{-8}

续表

No.	方法	$G(\alpha)$	E_a /(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
35	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	163.43	14.07	0.9999	0.000 337 9	1.0010×10^{-8}
36	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.95	13.20	0.9999	0.000 359 4	1.2576×10^{-8}
			β = 20 K·min^{-1}				
37	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	169.75	13.03	0.9945	0.062 87	3.444×10^{-4}
38	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	165.48	14.21	0.9942	0.062 91	3.6268×10^{-4}
39	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.04	13.75	0.9997	0.002 796	7.6283×10^{-7}
40	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	165.42	12.60	0.9997	0.002 829 6	7.4040×10^{-7}
41	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	162.36	13.84	0.9997	0.000 540 05	1.3571×10^{-7}
42	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.47	13.78	0.9997	0.000 540 05	1.3571×10^{-7}
43	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.04	13.75	0.9997	0.002 796	7.6283×10^{-7}
44	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.04	13.73	0.9997	0.002 796	7.6283×10^{-7}
45	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.04	13.75	0.9997	0.002 796	7.6283×10^{-7}
46	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.04	13.75	0.9997	0.002 796	7.6283×10^{-7}
47	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	169.81	14.64	0.9997	0.002 863	7.1952×10^{-7}
48	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	161.22	13.77	0.9997	0.002 799	7.6104×10^{-7}
			β= 30 K·min^{-1}				
49	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	142.37	10.37	0.9991	0.008 980	7.796×10^{-6}
50	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	138.08	11.46	0.9991	0.008 977	8.282×10^{-6}
51	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.68	11.71	0.9999	0.000 153 5	2.333×10^{-9}
52	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	145.11	10.61	0.9999	0.000 158 7	2.345×10^{-9}
53	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	141.94	11.78	0.9999	0.000 030 98	4.469×10^{-10}
54	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	142.20	11.86	0.9999	0.000 030 98	4.469×10^{-10}
55	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.68	11.71	0.9999	0.000 153 5	2.333×10^{-9}
56	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.68	11.68	0.9999	0.000 153 5	2.333×10^{-9}
57	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.68	11.71	0.9999	0.000 153 5	2.333×10^{-9}
58	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.68	11.71	0.9999	0.000 153 5	2.333×10^{-9}
59	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.54	12.60	0.9999	0.000 164 3	2.369×10^{-9}
60	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	140.89	11.73	0.9999	0.000 153 9	2.339×10^{-9}
			β = 40 K·min^{-1}				
61	微分方程法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	132.85	9.425	0.9941	0.047 53	2.8099×10^{-4}
62	Achar Brindley 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	128.51	10.49	0.9937	0.047 68	3.0194×10^{-4}
63	一般积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.84	12.57	0.9997	0.003 405	1.1427×10^{-6}
64	普适积分法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	154.33	11.45	0.9997	0.003 357	1.047×10^{-6}
65	MacCallum-Tanner 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	151.29	12.66	0.9997	0.000 624 1	1.8123×10^{-7}
66	Šatava-Šesták 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	151.02	12.67	0.9997	0.000 624 1	1.8123×10^{-7}
67	Agrawal 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.84	12.56	0.9997	0.003 405	1.1427×10^{-6}
68	Coats-Redfern 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.84	12.54	0.9997	0.003 405	1.1427×10^{-6}
69	Gorbatchev 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.84	12.56	0.9997	0.003 405	1.1427×10^{-6}
70	Li Chung-Hsiung 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	149.84	12.56	0.9997	0.003 405	1.1427×10^{-6}
71	Zsakó法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	158.81	13.45	0.9997	0.003 309	9.608×10^{-7}
72	Madhusudanan 法	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	150.05	12.58	0.9997	0.003 400 9	1.135×10^{-6}
			平均值: E_a= 153.45 kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1}) = 12.73				

$f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}, E = 153.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A = 10^{12.73}\text{s}^{-1}$.

(7) $\dfrac{\text{d}\alpha}{\text{d}T} = \dfrac{10^{13.03}}{\beta}(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\dfrac{1.846\times 10^4}{T}\right)$

(8) $\Delta S^{\neq} = -5.618\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H^{\neq} = 149.24\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^{\neq} = 156.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

[8-10]　见 8.4 节.

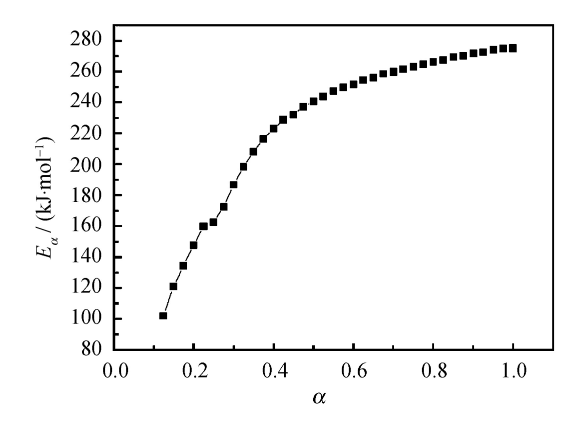
[8-11]　(1)

No.	α_i	T_i/K				$E_\alpha/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	min
		β=5 K·min^{-1}	β=10 K·min^{-1}	β=15 K·min^{-1}	β=20 K·min^{-1}		
1	0.125	573.31	599.55	602.52	603.65	101.94	0.6042
2	0.150	580.42	602.94	606.01	607.49	120.86	0.5148
3	0.175	585.18	605.56	608.78	610.58	134.27	0.4385
4	0.200	589.15	607.74	610.97	613.04	147.71	0.3787
5	0.225	592.37	609.56	612.87	615.06	159.63	0.3302
6	0.250	594.17	611.05	614.46	616.65	162.70	0.3149
7	0.275	596.51	612.43	615.83	618.09	172.48	0.2855
8	0.300	598.99	613.59	617.03	619.38	186.68	0.2398
9	0.325	600.99	614.68	618.09	620.48	198.35	0.2125
10	0.350	602.66	615.62	619.06	621.50	208.05	0.1851
11	0.375	604.10	616.49	619.94	622.44	216.24	0.1631
12	0.400	605.32	617.28	620.75	623.28	222.80	0.1468
13	0.425	606.42	618.05	621.42	624.09	228.73	0.1344
14	0.450	607.37	618.74	622.11	625.00	231.86	0.1149
15	0.475	608.26	619.38	622.77	625.51	237.31	0.1138
16	0.500	609.07	620.00	623.40	626.14	240.89	0.1075
17	0.525	609.81	620.57	624.01	626.75	243.74	0.1002
18	0.550	610.54	621.14	624.56	627.31	247.21	0.0959
19	0.575	611.18	621.66	625.08	627.86	249.53	0.0909
20	0.600	611.79	622.16	625.59	628.38	251.71	0.0867
21	0.625	612.39	622.65	626.06	628.87	254.26	0.0836
22	0.650	612.94	623.13	626.53	629.35	256.02	0.0816
23	0.675	613.50	623.58	626.98	629.8	258.48	0.0784
24	0.700	613.99	624.02	627.40	630.26	259.73	0.0762
25	0.725	614.49	624.47	627.82	630.69	261.45	0.0758
26	0.750	614.97	624.88	628.22	631.12	263.02	0.0731
27	0.775	615.44	625.29	628.61	631.52	264.77	0.0719
28	0.800	615.90	625.70	629.02	631.93	266.12	0.0705

续表

No.	α_i	T_i/K				$E_\alpha/(\text{kJ·mol}^{-1})$	min
		β=5 K·min^{-1}	β=10 K·min^{-1}	β=15 K·min^{-1}	β=20 K·min^{-1}		
29	0.825	616.35	626.1	629.40	632.34	267.48	0.0689
30	0.850	616.81	626.49	629.77	632.74	269.24	0.0668
31	0.875	617.23	626.87	630.15	633.14	270.17	0.0650
32	0.900	617.68	627.28	630.53	633.54	271.63	0.0646
33	0.925	618.12	627.67	630.92	633.97	272.56	0.0618
34	0.950	618.61	628.08	631.33	634.43	274.01	0.0581
35	0.975	619.13	628.58	631.82	634.94	274.81	0.0575
36	1.000	619.70	629.20	632.37	635.53	275.09	0.0608

(2)



(3) E_α 随 α 增大而增大的事实表明：该分解过程极其复杂，很难用动力学机理函数描述.

第 9 章 自催化分解反应动力学参数数值模拟

[9-1] 一级自催化分解反应速率方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_1(1-\alpha) + k_2\alpha(1-\alpha)$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(1-\alpha)$$

经验级数自催化分解反应速率方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_1(1-\alpha)^m + k_2\alpha^n(1-\alpha)^p$$

n 级反应的 a 级自催化反应 (B_{na}) 速率方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\alpha^a - (1-\alpha)^n\right]$$

自催化的 n 级反应 (C_nB) 速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n(1+K_{cat}\alpha)$$

自催化反应 (A_u) 速率方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\alpha(1-\alpha)$$

[9-2] 对 B_{na} 机理

$$f(\alpha) = \alpha^a - (1-\alpha)^n,$$
$$f'(\alpha) = a\alpha^{a-1} + n(1-\alpha)^{n-1},$$
$$f''(\alpha) = a(a-1)\alpha^{a-2} - n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}$$

对 C_nB 机理

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n(1+K_{cat}\alpha),$$
$$f'(\alpha) = -n(1-\alpha)^{n-1}(1+K_{cat}\alpha) + (1-\alpha)^n K_{cat},$$
$$f''(\alpha) = n(n-1)(1-\alpha)^{n-2}(1+K_{cat}\alpha) - n(1-\alpha)^{n-1}K_{cat} - n(1-\alpha)^{n-1}K_{cat}$$

[9-3]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^m + k_2\alpha^n(1-\alpha)^p \xrightarrow{k_1 \gg k_2} \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^m$$

$$\Downarrow\ m = n = p = 1$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) + k_2\alpha(1-\alpha) \xrightarrow{k_2 \gg k_1} \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$$

$$\Downarrow\ \alpha_{cat} = \text{constant}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1-\alpha) \equiv k(1-\alpha)$$

[9-4]

$$\begin{aligned}
\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)dT \approx & \int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{R}\frac{1}{T}+\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T^2}+\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^3}+\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^4}\right]dT \\
= & \left[T+\frac{E}{R}\ln T-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3}\right]\Bigg|_{T_0}^{T} \\
= & \left[T+\frac{E}{R}\ln T-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T^3}\right] \\
& -\left[T_0+\frac{E}{R}\ln T_0-\frac{1}{2!}\left(\frac{E}{R}\right)^2\frac{1}{T_0}-\frac{1}{2}\frac{1}{3!}\left(\frac{E}{R}\right)^3\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{E}{R}\right)^4\frac{1}{T_0^3}-\cdots\right]
\end{aligned}$$

[9-5] [259]　(1)H_2O 来自硝酸酯制品本身、环境和反应 3~7, 耗于水解反应 1 和生成 HNO_x 反应 8. HNO_x 源自反应 4、8, 起加速 O—NO_2 键断裂的作用. 硝酸酯耗于反应 1~4 和 9, 诱导期反应生成的 NO_2 和 NO 耗于反应 5、6, 当催化剂浓度达稳定态时 (即 α_{NO}=constant), 自催化反应开始.

(2) NO.

第 10 章　热分解反应的诱导温度与诱导时间的关系

[10-1]　证一：由题意和 $\dfrac{d\alpha}{dt}=Af(\alpha)\exp\Big(-\dfrac{E}{RT_{iso}}\Big)$, 知

$$\frac{1}{A}\int_0^{\alpha_1}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\exp\Big(-\frac{E}{RT_{iso}}\Big)\int_0^{t_{ind}}dt=t_{ind}\exp\Big(-\frac{E}{RT_{iso}}\Big)\tag{1}$$

由题意和 $\dfrac{d\alpha}{dt}=Af(\alpha)\exp\Big(-\dfrac{E}{RT}\Big)\left[1+\dfrac{E}{RT}\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)\right]$

及 $T=T_0+\beta t$, 知

$$\begin{aligned}\frac{1}{A}\int_0^{\alpha_2}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}&=\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T_{ind}}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\Big(-\frac{E}{RT}\Big)dT\\&=\frac{1}{\beta}(T_{ind}-T_0)\exp\Big(-\frac{E}{RT_{ind}}\Big)\end{aligned}\tag{2}$$

由题意假设条件知：方程 (1) 和 (2) 左端相等, 于是, 右端亦相等, 从而得

$$t_{ind}=\frac{T_{ind}-T_0}{\beta}\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{iso}}-\frac{1}{T_{ind}}\right)\right]$$

证二：由等温分解反应 $\dfrac{d\alpha}{dt}=Af(\alpha)\exp\Big(-\dfrac{E}{RT_{iso}}\Big)$ 分离变量, 得

$$\frac{1}{A}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\exp\Big(-\frac{E}{ET_{iso}}\Big)dt$$

两端分别在 α_0 到 α_{ind}(t_{ind} 时已反应物质分数) 和 t_0 到 t_{ind} 间积分, 得

$$\frac{1}{A}\int_{\alpha_0}^{\alpha_{ind}}\frac{d\alpha}{dt}=\exp\Big(-\frac{E}{RT_{iso}}\Big)\int_{t_0}^{t_{ind}}dt=(t_{ind}-t_0)\exp\Big(-\frac{E}{RT_{iso}}\Big)$$

由分解反应转化率随时间变化的动力学方程微分式

$$\frac{d\alpha}{dt}=Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]$$

和恒定升温速率 $T=T_0+\beta t$, 得

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT$$

$$\frac{1}{A}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT$$

两边分别在 α_0 到 α_{ind}(T_{ind} 时已反应物质分数) 和 T_0 到 T_{ind} 间积分, 得

$$\frac{1}{A}\int_{\alpha_0}^{\alpha_{\text{ind}}}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

令 $u=\dfrac{E}{RT}$, $u_0=\dfrac{E}{RT_0}$, 则

$$\begin{aligned}&\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\\&=\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left(1+\frac{E}{RT}-\frac{ET_0}{RT^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\\&=\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left(1+\frac{E}{RT}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T-\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\frac{ET_0}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T\\&=\int_{u_0}^{u}(1+u)\mathrm{e}^{-u}\left(-\frac{E}{R}\frac{1}{u^2}\right)\mathrm{d}u-\int_{u_0}^{u}T_0\left(-\mathrm{e}^{-u}\right)\mathrm{d}u\\&=\frac{E}{R}\int_{u_0}^{u}\left(\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}+\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\right)\mathrm{d}u+T_0\left(\mathrm{e}^{-u_0}-\mathrm{e}^{-u}\right)\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u&=\int_{u_0}^{u}\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{1}{u}\right)\mathrm{d}u\\&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}\Big|_{u_0}^{u}-\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\mathrm{d}u\\&=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u_0}}{u_0}-\int_{u_0}^{u}\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\mathrm{d}u\end{aligned}$$

于是有

$$\int_{u_0}^{u}\left(\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u^2}+\frac{-\mathrm{e}^{-u}}{u}\right)\mathrm{d}u=\frac{\mathrm{e}^{-u}}{u}-\frac{\mathrm{e}^{-u_0}}{u_0}$$

$$\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T=(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{A}\int_{\alpha_0}^{\alpha_{\text{ind}}}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{1}{\beta}(T_{\text{ind}}-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right)$$

由边界条件：t_0=0, α_0=0, $t=t_{\text{ind}}$, α=α_1; $T=T_0$, α=0, $T=T_{\text{ind}}$, α=α_2 和题称假设条件, 知

$$t_{\text{ind}}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)=\frac{1}{\beta}(T_{\text{ind}}-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right)$$

由此, 得

$$t_{\text{ind}} = \frac{T_{\text{ind}} - T_0}{\beta} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{iso}}} - \frac{1}{T_{\text{ind}}}\right)\right]$$

[10-2]　证明：定温试验时

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\ \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)$$

$$\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)\mathrm{d}t \tag{1}$$

$$\frac{1}{A}\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)\int_0^{t_{\text{ind}}}\mathrm{d}t = t_{\text{ind}}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{iso}}}\right)$$

按 $T = T_0 + \beta t$ 恒定加热时,

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Af(\alpha)\ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{1}{\beta}\mathrm{d}T$$

$$\frac{1}{A}\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T_{\text{ind}}}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{2}$$

$$\approx \frac{1}{\beta}\int_0^{T_{\text{ind}}}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T = \frac{RT_{\text{ind}}^2}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ind}}}\right)$$

由假设条件 (2) 和 (3), 知方程 (1) 和 (2) 的左端相等, 于是有

$$t_{\text{ind}} = \frac{RT_{\text{ind}}^2}{\beta E}\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{iso}}} - \frac{1}{T_{\text{ind}}}\right)\right]$$

[10-3]　(1) 根据定义式：　灵敏度 $S = a/a'$

仪器的热阻　　　$R_0 = b/a$

热滞后温度　　　$T_{\text{id}} = SHR_0 = (H\cdot b)/a'$

由图示数据算得熔化过程的终温 $T_{\text{f}} = T_{\text{m}} - T_{\text{id}} = T_{\text{m}} - (H\cdot b)/a' = 106.47$°C

(2) $T_{\text{e}} \sim T_{\text{f}}$：106.39～106.47°C

[10-4]　由 $\dfrac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t} = AH_0\left(1-\dfrac{H_t}{H_0}\right)^n\left[1+\dfrac{E}{RT_i}\left(1-\dfrac{T_0}{T_i}\right)\right]\exp\left(-\dfrac{E}{RT_i}\right)$, 知

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i = \ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_t}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\} - \frac{E}{RT}$$

令：$\varOmega = \displaystyle\sum_{i=1}^{N}\left\{\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i - \ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\} + \frac{E}{RT_i}\right\}^2 = \min$

于是有

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E}=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)$$

$$\times\left\{\frac{(-1)\,AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]RT_i}\right\}+\frac{1}{RT_i}$$

$$=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{dt}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)$$

$$\times\left\{\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]}+\frac{1}{RT_i}\right\}$$

$$=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)$$

$$\times\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]=0$$

得计算 E 的正规方程：

$$\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln A\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]$$

$$-\ln H_0\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]$$

$$-n\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)-\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]$$

$$\times\ln\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]+E\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(-1)\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}{RT_i+E\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)}+\frac{1}{RT_i}\right]\frac{1}{RT_i}=0$$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial A}=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)$$
$$\times\left(\frac{(-1)\left\{H_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}}{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]}\right)$$
$$=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)\left(\frac{-1}{A}\right)=0$$

$A\neq 0$, 得计算 A 的正规方程：

$$\sum_{i=1}^{N}\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-N\ln A-N\ln H_0-n\sum_{i=1}^{N}\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)$$
$$-\sum_{i=1}^{N}\ln\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]+E\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{RT_i}=0$$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial n}=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)$$
$$\times\left\{\frac{AH_0\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)}{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]}\right\}$$
$$=2\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i-\ln\left\{AH_0\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)^n\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\right\}+\frac{E}{RT_i}\right)\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)=0$$

得计算 n 的正规方程：

$$\sum_{i=1}^{N}\ln\left(\frac{\mathrm{d}H_t}{\mathrm{d}t}\right)_i\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)-\ln A\sum_{i=1}^{N}\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)$$
$$-\ln H_0\sum_{i=1}^{N}\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)-\sum_{i=1}^{N}\ln\left[\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)\right]^2$$
$$-\sum_{i=1}^{N}\left[1+\frac{E}{RT_i}\left(1-\frac{T_0}{T_i}\right)\right]\ln\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)+E\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{RT_i}\ln\left[\left(1-\frac{H_{ti}}{H_0}\right)\right]=0$$

[10-5]　由 $G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n}=\int_0^{\alpha}-(1-\alpha)^{-n}\mathrm{d}(-\alpha)=\left.\frac{-(1-\alpha)^{-n+1}}{-n+1}\right|_0^{\alpha}$

$$=\left.\frac{(1-\alpha)^{1-n}}{n-1}\right|_0^{\alpha}=\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{n-1}=\frac{A}{\beta}(T-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

和条件式：$T=T_\mathrm{i}$, $\alpha=\alpha_\mathrm{i}$；$T=T_\mathrm{p}$, $\alpha=\alpha_\mathrm{p}$, 知

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}-1\right]=\frac{A}{\beta}(T_\mathrm{i}-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{i}}\right)$$

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}-1\right]=\frac{A}{\beta}(T_\mathrm{p}-T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT_\mathrm{p}}\right)$$

两式相除, 得

$$\frac{\dfrac{1-(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}}{\dfrac{1-(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}}=\frac{T_\mathrm{i}-T_0}{T_\mathrm{p}-T_0}\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_\mathrm{p}}-\frac{1}{T_\mathrm{i}}\right)\right]$$

$$\frac{1-(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}{1-(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}\frac{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}=\frac{T_\mathrm{i}-T_0}{T_\mathrm{p}-T_0}\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_\mathrm{p}}-\frac{1}{T_\mathrm{i}}\right)\right]$$

$$\frac{T_\mathrm{i}-T_0}{T_\mathrm{p}-T_0}=\left[\frac{1-(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}{1-(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}\frac{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}\right]\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_\mathrm{i}}-\frac{1}{T_\mathrm{p}}\right)\right]$$

$$\ln\left(\frac{T_\mathrm{i}-T_0}{T_\mathrm{p}-T_0}\right)=\ln\left[\frac{1-(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}{1-(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}\frac{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}\right]+\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_\mathrm{i}}-\frac{1}{T_\mathrm{p}}\right)$$

于是有

$$E=\left\{\ln\left(\frac{T_\mathrm{i}-T_0}{T_\mathrm{p}-T_0}\right)-\ln\left[\frac{1-(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}{1-(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}\frac{(1-\alpha_\mathrm{p})^{n-1}}{(1-\alpha_\mathrm{i})^{n-1}}\right]\right\}\Big/\frac{(T_\mathrm{p}-T_0)R}{T_\mathrm{i}T_\mathrm{p}}$$

第 11 章 等温热分析曲线分析法

[11-1] [260] (1) 由 CASIO fx-4500P 计算器键操作：

Mode 2

2ndf Sci Exe

(65.5+273)shift x^{-1}, ln 336 DT

(70+273)shift x^{-1}, ln 212 DT

(80+273)shift x^{-1}, ln 77 DT

(90+273)shift x^{-1}, ln 29 DT

(100+273)shift x^{-1}, ln 7 DT

(110+273)shift x^{-1}, ln 2.5 DT

2ndF A Exe

2ndF B Exe

2ndF r Exe

知

$$\frac{1}{t_{\text{ind}}}A'\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \Rightarrow \ln t_{\text{ind}} = -\ln A' + \frac{E}{RT} = A + B\frac{1}{T}$$
$$= -36.3669 + \frac{14325.9}{T}$$
$$r = 0.9964$$

于是有 $E = RB = 8.314 \times 14\ 325.9 = 119.10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$-\ln A' = -36.3669,$$

$$\ln A' = 36.3669$$

$$\lg A' = 0.434\ 294 \times 36.3669 = 15.79\text{d}^{-1}$$

$$A' = 10^{15.79}\text{d}^{-1} = 10^{10.85}\text{s}^{-1}$$

(log ((shift 10^x 15.79)/(24 × 60 × 60)) = 10.85)

(2) 同理, 由键操作:

Mode 2

2ndf Sci Exe

(65.5+273), lg 336 DT

(70+273), lg 212 DT

(80+273), lg 77 DT

(90+273), lg 29 DT

(100+273), lg 7 DT

(110+273), lg 2.5 DT

2ndF A Exe

2ndF B Exe

2ndF r Exe

知

$$\lg t_{\text{ind}} = A + BT = 18.8743 - 4.8001 \times 10^{-2}T$$
$$r = 0.9983$$

由键操作:

(30+273)2ndF $\hat{y}$ Exe shift 10^x Ans Exe ÷ 365

知 $t_{\text{ind},30^\circ\text{C}} = 50.9\text{a}$.

[11-2] [261,262] 对 CoCP, E_α =37.39kJ·mol^{-1}, $\ln(A/\text{s}^{-1})$ =5.92, r =0.9950;

对 PbCP, E_α =71.06kJ·mol^{-1}, $\ln(A/\text{s}^{-1})$ =11.89, r =0.9959.

[11-3] [263]　(1) $E = 143.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 10^{17.37}\ \text{s}^{-1}$

(2) Berthelot 方程：$\lg t_{\alpha=0.5} = 23.2531 - 6.0664\times10^{-2}T$,

$r = 0.9932, t_{\alpha=0.5,40^\circ\text{C}} = 49.4\text{a}$;

(3) Semenov 方程：$\lg t_{\alpha=0.5} = -46.2699 + \dfrac{17\ 806.1}{T}$,

$$r = 0.9922; E = 148.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A = 10^{15.15}\text{s}^{-1}.$$

[11-4] [264]　(1) 将已知值：$T = 298.24\text{K}$、$k = 0.018\ 95\,\text{min}^{-1}$、$E = 39\ 560\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入热力学关系式：

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_\text{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$$
$$= \frac{k_\text{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

由 $\dfrac{0.018\ 95}{60\text{s}} = \dfrac{1.3807\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298.24\text{K}}{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}^{-1}}\exp\left(\dfrac{\Delta S^{\neq}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\right)\times$ $\exp\left(-\dfrac{39560\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298.24\text{K}}\right)$ 解得

$$\Delta S^{\neq} = -179.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

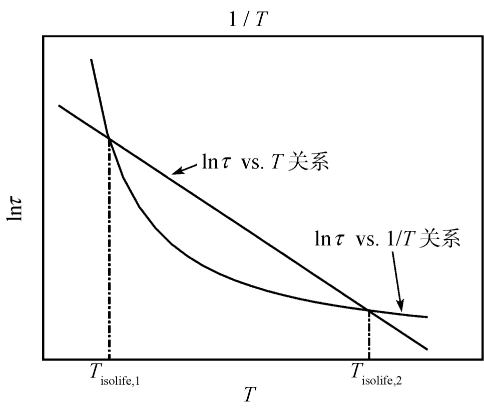
(2) $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} = E_a - T\Delta S^{\neq} = 39\ 560\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - 298.24\text{K}\times(-179.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 93.00\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $\Delta H^{\neq} = E_a = 39.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(4) 由 $\Delta G^{\neq} = -RT\ln K^{\neq}$, 知

$$K^{\neq} = \text{e}^{-\Delta G^{\neq}/RT} = \text{e}^{-93\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times298.24\text{K}}$$
$$= 5.142\times10^{-17}\left(\frac{b}{0.434\ 294}\right)T_\text{isolife}^2 + \left(\frac{a}{0.434\ 294} - a'\right)T_\text{isolife} - b' = 0$$

[11-5] [265]　(1)



(2)～(4) 见表 11-5 计算结果.

表 11-5 计算结果

发射药	$t_{\alpha=0.5}$/d					Berthelot 方程 $\lg\tau = a + bT$			Semenov 方程 $\ln\tau = a' + \frac{b'}{T} = -\ln A + \frac{E}{RT}$					等寿命方程		非线性等转化率方程	
	95°C	90°C	85°C	75°C	65°C	$a/-b$	$-r$	$\tau_{30°C}$/a	$-a'/b'$	r	$\tau_{30°C}$/a	E/(kJ·mol^{-1})	$\lg(A/s^{-1})$	T_1/K	T_2/K	E/(kJ·mol^{-1})	min
单基发射药																	
DF-01	9.1	—	30.4	93	297	19.4728/0.050 268	0.9999	46.98	36.8520/14 399.1	0.9994	115.2	119.7	11.06	341.74	364.02	119.7	0.034 19
DF-02	8.0	—	28.5	90	—	20.2609/0.052 558	0.9996	58.31	39.9904/15 499.9	0.9990	188.5	128.9	12.43	349.88	366.06	128.9	0.017 71
DF-03	6	—	21	64	257	20.5761/0.053 793	0.9991	50.87	40.0782/15 422.2	0.9994	133.6	128.2	12.46	341.86	364.22	128.2	0.033 37
DF-04	6	—	18	64	257	20.7958/0.054 462	0.9986	52.87	40.6905/15 624.6	0.9996	141.2	129.9	12.73	341.92	364.40	129.9	0.022 93
DF-05	17.8	30.6	55	146.8	—	18.1538/0.045 890	0.9992	47.87	33.7708/13 505.9	0.9986	131.8	112.3	9.73	349.95	365.24	112.3	0.028 12
DF-06	18.2	27.5	57.6	144	—	18.1812/0.045 984	0.9953	47.74	33.8654/13 534.6	0.9947	131.8	112.5	9.76	349.97	365.26	112.5	0.105 76
DF-07	5.8	10.3	20.5	75	—	21.3770/0.056 027	0.9996	67.61	43.0810/16 503.0	0.9998	234.6	137.2	13.77	350.09	365.40	137.2	0.006 55
DF-08	5.9	11.2	20.5	71	—	20.6112/0.053 883	0.9999	51.81	41.2958/15 865.9	0.9998	170.9	131.9	13.00	350.16	365.20	131.9	0.006 40
DF-09	5.7	11.7	21.5	84.3	300	21.8550/0.057 280	0.9998	84.76	42.7244/16 394.6	0.9993	234.3	136.3	13.66	341.66	363.82	136.3	0.070 02
DF-10	4.8	9.1	19.2	76	270	22.3401/0.058 828	0.9997	87.89	44.1150/16 835.2	0.9990	249.4	140.0	14.22	341.64	363.79	140.0	0.103 86
DF-11	7.9	13.4	25.2	82.5	251	19.5016/0.050 551	0.9998	41.19	37.2149/14 469.7	0.9993	101.1	120.3	11.22	341.75	363.75	120.3	0.051 24
DF-12	5.2	9.2	18	70	225	21.0936/0.055 377	0.9995	55.43	41.3852/15 849.7	0.9990	148.1	131.8	13.03	341.71	363.76	131.8	0.095 76
DF-13	3.4	6.4	12.8	60	240	23.5055/0.062 466	0.9996	101.5	47.3713/17 887.2	0.9995	309.0	148.7	15.63	341.78	363.86	148.7	0.055 69
DF-14	5.2	9.6	25.8	97	240	21.6838/0.056 845	0.9926	77.45	42.3081/16 233.4	0.9899	208.8	135.0	13.43	341.24	363.45	135.0	1.030 01
DF-15	5.2	9.3	24.3	96	245	21.8660/0.057 378	0.9940	81.22	42.7699/16 391.5	0.9916	221.6	136.3	13.63	341.32	363.49	136.3	0.871 55
DF-16	4.1	—	14.1	59.3	167	20.6989/0.054 536	0.9982	40.18	40.9344/15 610.8	0.9970	105.7	129.8	12.84	341.56	363.96	129.8	0.191 92

续表

发射药	$t_{\alpha=0.5}$/d					Berthelot 方程 $\lg\tau = a + bT$			Semenov 方程 $\ln\tau = a' + \frac{b'}{T} = -\ln A + \frac{E}{RT}$					等寿命方程		非线性等转化率方程	
	95°C	90°C	85°C	75°C	65°C	$a/-b$	$-r$	$\tau_{30^\circ C}$/a	$-a'/b'$	r	$\tau_{30^\circ C}$/a	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	T_1/K	T_2/K	E/(kJ·mol^{-1})	min
双基发射药																	
SF-01	5.8	—	22.8	102.3	—	23.6978/0.062 322	0.9996	174.79	48.2199/18 396.0	0.9999	708.5	152.9	16.00	349.92	366.35	152.9	0.001 36
SF-02	4.8	—	18.2	69.5	—	22.0471/0.058 037	0.9999	77.78	44.9341/17 124.2	0.9999	285.3	142.4	14.57	349.86	366.26	142.4	0.002 28
SF-03	5.7	—	18.5	65.5	—	20.2683/0.053 018	0.9998	43.00	40.7677/15 648.2	0.9999	141.3	130.1	12.77	349.90	366.34	130.1	0.000 18
SF-04	2.35	—	10.35	41.6	—	23.3507/0.062 401	0.9998	74.38	49.1120/18 406.0	0.9994	300.0	153.0	16.39	349.83	366.18	153.0	0.014 74
SF-05	8	11.5	28.5	135	—	24.2330/0.063 566	0.9922	251.5	48.9911/18 747.4	0.9936	1044	155.9	16.34	350.38	365.56	155.9	0.243 32
SF-06	7	10	22.8	125	—	24.5616/0.064 654	0.9900	250.9	50.0591/19 079.6	0.9920	1074	158.6	16.80	350.58	365.57	158.6	0.315 75
SF-07	4.3	7.8	17.7	73	337	24.0261/0.063 616	0.9995	150.9	48.0520/18 220.4	0.9997	469.6	151.5	15.93	341.84	363.88	151.5	0.038 61
SF-08	3.2	5.5	8.2	35	161	21.4459/0.057 057	0.9952	38.61	43.4133/16 369.6	0.9970	108.3	136.1	13.91	342.18	364.14	136.1	0.299 57
SF-09	4.3	7.7	15.5	64	247	22.4588/0.059 347	0.9997	80.46	44.7156/16 994.9	0.9997	231.7	141.3	14.48	341.84	363.82	141.3	0.032 83
SF-10	4.9	9.4	19.2	73.5	273	22.1901/0.058 399	0.9999	84.00	43.7727/16 715.9	0.9995	237.0	139.0	14.07	341.75	363.74	139.0	0.054 83
SF-11	2.2	—	11.8	70	208	25.0559/0.067 001	0.9950	152.1	51.0828/19 154.5	0.9926	493.8	159.2	17.24	341.33	363.75	159.3	0.725 64
SF-12	3.6	—	16.0	76.1	211.1	22.6164/0.059 818	0.9961	83.21	45.0496/17 105.0	0.9938	238.6	142.2	14.62	341.38	363.78	142.2	0.473 97
SF-13	7.0	—	22.8	120.3	300	21.5315/0.056 184	0.9944	86.50	41.6808/16 077.8	0.9929	233.9	133.7	13.16	341.54	363.88	133.7	0.483 74
三基发射药																	
SG-01	4.6	9.6	18.1	63.4	254	21.7816/0.057 327	0.9997	69.29	42.9824/16 412.7	0.9995	192.1	136.4	13.73	341.77	363.81	136.5	0.054 20
SG-02	4.4	7.8	15	65	210	21.6608/0.057 135	0.9991	59.99	42.9383/16 354.0	0.9986	165.5	136.0	13.71	341.70	363.80	136.0	0.136 59

续表

发射药	$t_{\alpha=0.5}$/d					Berthelot 方程 $\lg\tau = a + bT$			Semenov 方程 $\ln\tau = a' + \frac{b'}{T} = -\ln A + \frac{E}{RT}$					等寿命方程		非线性等转化率方程	
	95°C	90°C	85°C	75°C	65°C	$a/-b$	$-r$	$\tau_{30^\circ C}$/a	$-a'/b'$	r	$\tau_{30^\circ C}$/a	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	T_1/K	T_2/K	E/(kJ·mol^{-1})	min
硝胺发射药																	
GSF-01	2	—	7	25.2	98	21.0061/0.056 269	0.9998	24.31	43.1052/16 129.1	0.9999	66.68	134.1	13.78	341.82	364.19	134.1	0.002 08
GSF-02	2.9	—	9.4	33.2	145.5	21.2308/0.056 494	0.9986	34.86	42.9931/16 207.5	0.9996	96.60	134.7	13.73	341.96	364.35	134.8	0.026 85
GSF-03	5.3	9.8	19.4	68	267	21.5793/0.056 671	0.9998	68.72	42.3942/16 228.9	0.9999	188.7	134.9	13.47	341.77	363.90	134.9	0.014 32
GSF-04	2.25	4.9	10.6	47	208	24.4408/0.065 407	0.9999	112.3	49.9732/18 721.3	0.9995	358.8	155.6	16.76	341.73	363.76	155.6	0.069 42
GSF-05	3.5	6.5	13.1	48	205	22.1986/0.058 863	0.9997	61.95	44.5392/16 860.1	0.9999	177.2	140.2	14.40	341.87	363.87	140.2	0.009 56
GSF-06	2.8	5.3	10.7	41	179	22.5790/0.060 160	0.9997	60.16	45.7700/17 231.3	0.9999	176.1	143.3	14.94	341.87	363.85	143.3	0.005 38
GSF-07	5.0	8.2	14.4	52	153	19.2630/0.050 482	0.9993	24.95	37.6637/14 454.0	0.9990	61.30	120.2	11.42	341.80	363.80	120.2	0.071 03
GSF-08	1.4	2.7	4.7	15.5	56	19.6267/0.052 904	0.9998	10.62	40.7689/15 149.9	0.9997	27.28	126.0	12.77	342.48	393.42	126.0	0.022 12
GSF-09	1.16	—	5.83	18.5	—	22.2367/0.060 136	0.9954	27.81	47.8800/17 715.6	0.9938	105.4	147.3	15.85	349.68	365.88	147.3	0.145 11
GSF-10	3.3	6.2	10.3	39	159	21.0889/0.055 936	0.9989	37.12	42.3597/16 029.4	0.9996	101.2	133.3	13.46	341.95	363.95	133.3	0.036 30
GSF-11	5.7	11.1	21.6	70.2	—	20.8059/0.054 425	0.9994	55.54	41.7190/16 017.7	0.9987	184.7	133.2	13.18	349.98	365.22	133.2	0.035 35
GSF-12	7.0	13.8	25.8	85	—	20.7208/0.053 949	0.9996	63.66	41.1341/15 878.6	0.9989	209.6	132.0	12.92	349.94	365.27	132.0	0.028 80
GSF-13	3.0	6.0	12.0	46.0	143	21.2014/0.056 232	0.9991	39.11	42.4948/16 083.3	0.9979	105.6	133.7	13.52	341.53	363.70	133.7	0.206 69
GSF-14	4.3	7.2	13	50	137	19.5241/0.051 347	0.9986	24.88	38.4480/14 694.5	0.9980	61.85	122.2	11.76	341.66	363.78	122.2	0.165 74
GSF-15	2.3	6.0	10.6	43	109	20.8027/0.055 288	0.9938	30.19	41.0143/15 790.1	0.9912	79.25	131.3	13.18	—	—	131.3	0.847 15
GSF-16	2.1	5.6	10.4	42	114	21.4244/0.057 077	0.9944	36.24	43.2892/16 302.3	0.9918	98.21	135.5	13.86	341.28	363.46	135.6	0.833 75
GSF-17	3.7	7.7	15.7	70	250	23.1864/0.061 404	0.9995	102.2	43.3399/17 568.7	0.9986	303.1	146.1	15.18	—	—	146.1	0.157 90
GSF-18	1.9	—	6.3	24.5	93.5	21.1190/0.056 660	0.9996	24.00	43.4874/16 243.5	0.9999	66.36	135.0	13.95	341.85	364.20	135.0	0.006 86

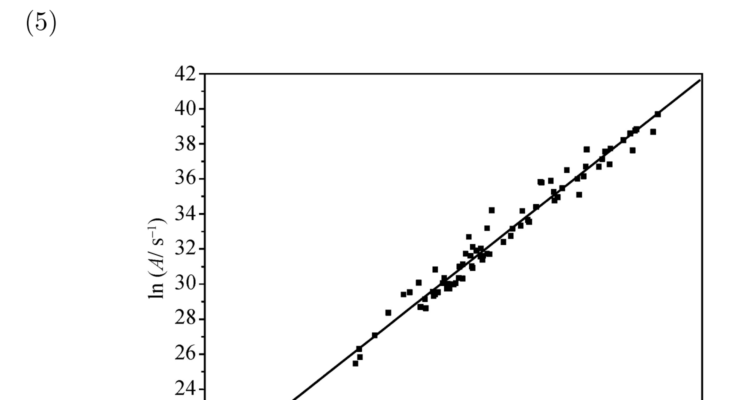
续表

推进剂	$t_{\alpha=0.5}$/d					Berthelot 方程 $\lg\tau = a + bT$			Semenov 方程 $\ln\tau = a' + \frac{b'}{T} = -\ln A + \frac{E}{RT}$					等寿命方程		非线性等转化率方程	
	95°C	90°C	85°C	75°C	65°C	$a/-b$	$-r$	$\tau_{30^\circ C}$/a	$-a'/b'$	r	$\tau_{30^\circ C}$/a	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	T_1/K	T_2/K	E/(kJ·mol^{-1})	min
双基推进剂																	
ST-01	6.5	—	23	77	—	20.5788/0.053 679	0.9999	55.43	41.1181/15 834.6	0.9996	184.1	131.6	12.92	349.88	366.15	131.6	0.007 74
ST-02	3	5.6	14	55	240	23.9666/0.063 827	0.9993	113.5	48.5018/18 270.2	0.9989	352.9	151.9	16.12	341.73	363.78	151.9	0.138 89
ST-03	5.5	10.2	17.9	64	244	20.8969/0.054 788	0.9996	53.18	40.9184/15 694.4	0.9999	141.5	130.5	12.83	341.93	363.84	130.5	0.004 61
ST-04	4	7.5	13.7	49	180	20.8657/0.055 058	0.9999	40.98	41.4147/15 766.5	0.9999	109.3	131.1	13.05	341.80	363.85	131.1	0.008 28
ST-05	8.03	17.7	35.5	158.5	605.2	23.9624/0.062 580	0.9997	268.4	46.4676/17 906.7	0.9989	813.4	148.9	15.24	341.61	363.77	148.9	0.135 49
ST-06	2.6	—	9.5	44	239	24.5062/0.065 560	0.9983	117.3	50.2045/18 811.5	0.9994	383.4	156.4	16.86	341.97	364.40	156.4	0.052 30
ST-07	2.4	—	10.1	49	217	24.5004/0.065 546	0.9999	116.9	50.1259/18 783.1	0.9997	377.7	156.2	16.83	341.76	364.16	156.2	0.025 99
ST-08	2.5	—	8.8	41	186	23.4947/0.062 830	0.9990	76.81	48.06791/18 019.2	0.9996	238.0	149.8	15.94	341.88	364.31	149.8	0.027 79
ST-09	2.9	—	11.7	47	206	23.1272/0.061 583	0.9999	78.71	46.8537/17 650.1	0.9999	237.2	146.7	15.41	341.79	364.18	146.7	0.007 49
ST-10	2.6	—	8.5	47	160	22.8830/0.061 101	0.9974	62.79	46.6223/17 508.4	0.9972	187.3	145.6	15.31	341.76	364.13	145.6	0.222 37
ST-11	4.1	—	16.2	66	280	23.1108/0.061 132	0.9999	103.9	46.1549/17 519.8	0.9999	310.4	145.7	15.10	341.83	364.11	145.7	0.007 81
ST-12	3.48	—	14.4	75.5	248.8	23.6797/0.062 824	0.9982	118.1	47.5348/17 983.3	0.9970	360.2	149.5	15.70	341.60	363.92	149.5	0.255 21
ST-13	2.4	—	10.0	64.0	190.1	24.3299/0.065 025	0.9956	113.6	49.5919/18 605.8	0.9939	358.9	154.7	16.60	341.53	363.85	154.7	0.556 09
复合改性双基推进剂																	
GST-01	3	6	12	46	146	21.2014/0.056 232	0.9991	39.11	42.4948/16 083.3	0.9979	105.6	133.7	13.52	341.53	363.70	133.7	0.206 69
GST-02	0.8	—	3.2	12.2	39.2	20.7313/0.056 518	0.9992	10.85	44.0776/16 177.5	0.9980	29.58	134.5	14.20	341.58	363.93	134.5	0.137 99

续表

推进剂	$t_{\alpha=0.5}$/d					Berthelot 方程 $\lg\tau = a + bT$			Semenov 方程 $\ln\tau = a' + \frac{b'}{T} = -\ln A + \frac{E}{RT}$					等寿命方程		非线性等转化率方程	
	95°C	90°C	85°C	75°C	65°C	$a/-b$	$-r$	$\tau_{30°C}$/a	$-a'/b'$	r	$\tau_{30°C}$/a	E/(kJ·mol^{-1})	$\lg(A/s^{-1})$	T_1/K	T_2/K	E/(kJ·mol^{-1})	min
GST-03	0.97	1.6	3.7	15.7	69.3	23.1080/0.062 928	0.9989	29.45	49.0550/18 025.9	0.9992	90.65	149.9	16.36	341.89	363.88	149.9	0.093 81
GST-04	2.4	4.0	10.4	42.3	185	23.9057/0.063 993	0.9987	87.88	48.9268/18 323.0	0.9986	274.7	152.3	16.31	341.76	363.85	152.3	0.182 54
GST-05	6.7	12.7	24.6	84	319	21.3232/0.055 676	0.9999	76.32	41.3602/15 941.6	0.9998	205.7	132.5	13.02	341.77	363.84	132.5	0.023 10
GST-06	6.8	12.6	24.7	84	324	21.3582/0.055 768	0.9998	77.58	41.4341/15 969.7	0.9998	209.6	132.8	13.05	341.79	363.86	132.8	0.01 810
GST-07	1.3	3.7	5.3	14.8	31.8	16.4506/0.044 023	0.9846	3.49	33.6498/12 602.0	0.9821	7.54	104.8	9.67	340.09	365.55	104.5	1.171 93
GST-08	1.25	2.1	5.6	14.9	55	20.2370/0.054 683	0.9962	12.51	42.2152/15 645.6	0.9953	32.95	130.1	13.39	341.59	363.76	130.1	0.434 94
GST-09	4.6	9	15.8	63	188	20.6112/0.054 156	0.9992	42.82	40.4977/15 495.0	0.9983	111.7	128.8	12.65	341.65	363.70	128.8	0.154 66
GST-10	0.48	0.9	2.2	7.2	26	20.9866/0.057 825	0.9984	7.85	45.5829/16 541.4	0.9974	21.80	137.5	14.86	341.60	363.69	137.5	0.272 69
GST-11	1.7	3.1	4.8	18	67	19.7931/0.053 206	0.9985	12.63	40.9098/15 248.3	0.9992	32.78	126.8	12.83	341.93	364.01	126.8	0.065 15
GST-12	1.9	3.2	8.3	35	102	22.1963/0.059 539	0.9962	38.45	45.5552/17 022.6	0.9946	109.7	141.5	14.84	341.50	363.60	141.5	0.599 04
GST-13	0.9	1.8	3.3	13.8	59.0	22.2087/0.060 484	0.9996	20.45	47.1513/17 324.8	0.9999	60.22	144.0	15.54	341.86	363.88	144.0	0.010 92
GST-14	0.9	1.5	3.3	11.5	58.0	22.1467/0.060 403	0.9980	18.76	47.1953/17 313.3	0.9989	55.48	143.9	15.56	342.01	363.97	143.9	0.116 57
GST-15	1.2	2.2	4.0	—	63	21.3142/0.057 743	0.9995	17.67	44.5565/16 465.0	0.9999	47.30	136.9	14.41	339.79	364.45	136.9	0.004 82
GST-16	2.3	—	6.1	21.5	81.5	19.4452/0.051 954	0.9976	13.59	39.7361/14 910.4	0.9990	34.78	124.0	12.32	342.04	364.40	124.0	0.058 62
GST-17	1.3	—	3.8	20	80	22.4766/0.060 887	0.9969	28.61	47.2645/17 466.3	0.9978	85.77	145.2	15.59	341.98	364.30	145.2	0.175 87
GST-18	1.6	—	4.4	16	64	19.9175/0.053 668	0.9976	12.18	41.4387/15 403.0	0.9990	32.16	128.0	13.06	342.03	364.42	128.1	0.062 35
GST-19	5.0	—	17.7	76	254	21.8658/0.057 504	0.9994	74.31	43.1000/16 471.3	0.9988	207.2	136.9	13.78	341.69	364.07	136.9	0.083 73

(5)



81 种推进剂热分解反应的 $\ln A$-E 关系图

动力学补偿效应方程：$\ln A = 0.0003E - 14.995, r_{\rm kce} = 0.9857.$

[11-6]

含能材料	至爆时间数据		$T_{\rm b}$ /°C
	T/°C	$t_{\rm ind}$/s	
NC (12.02% N)	234	4.56	176.5
	214	8.30	
	202	15.80	
	190	18.92	
	178	47.50	
	176	89.93	
NC (13.88% N)	234	6.07	182.5
	214	9.87	
	206	13.95	
	190	90.50	
	180	573.0	
JOB-9003 (HMX/TATB/ 黏合剂/钝感剂 87/7/4.2/1.8)	217.7	4014	187.8
	215.6	4090	
	203.2	11596	
	201	13954	
ENTO	310	7.86	226.7
	280	19.87	
	270	31.46	
	260	66.44	
	250	94.11	
	240	160.85	
	230	393.68	

含能材料	至爆时间数据		$T_{\rm b}$ /°C
	T/°C	$t_{\rm ind}$/s	
JP-1 (PYX/黏合 剂/钝感剂 95.5/4/0.5)	310	1950	268.3
	300	3900	
	290	12300	
	270	148800	
JD-1 (HNS/黏合 剂/钝感剂 95.5/4/0.5)	300	2610	257.8
	290	5860	
	280	17010	
	270	51150	
	260	190350	
NTO	310	10.5	253.3
	300	12.74	
	290	18.66	
	280	30.64	
	275	39.31	
	270	55.62	
	260	100.48	
	254	175.58	
ANTO	310	4.08	225.0
	270	8.84	
	250	14.08	
	230	60.98	

续表

含能材料	至爆时间数据		T_{b} /°C	含能材料	至爆时间数据		T_{b} /°C
	T/°C	t_{ind}/s			T/°C	t_{ind}/s	
PbNTO	245	6.59	208.0	PETN	240	4.96	202.7
	230	14.98			230	6.12	
	220	27.09			220	8.62	
	215	36.81			215	11.39	
	210	106.81			210	14.11	
KNTO	300	7.09	221.2		205	40.7	
	280	11.73		TETRYL	250	9.18	208.6
	260	18.61			240	12.24	
	250	31.73			230	13.69	
	240	49.21			220	12.69	
	230	93.74			215	27.5	
	225	144.98		HMX	310	10.98	276.6
RDX	265	9.62	214.2		300	12.86	
	250	13.61			290	16.3	
	240	12.87			285	23.1	
	230	18.95			280	35.23	
	220	41.42		JH-16	195	3330	173.3
	215	54.78		(RDX/黏	190	4680	
JO-6	230	4110	190.8	合剂/钝感剂	185	7800	
(HMX/黏合	220	6870		97.5/2/0.5)	180	20 250	
剂/钝感剂	210	18 120			175	44 400	
95/3/2)	200	48 900					
	195	86 400					

第 12 章　非等温条件下热爆炸临界温度的估算方法

[12-1]　见 414 页.

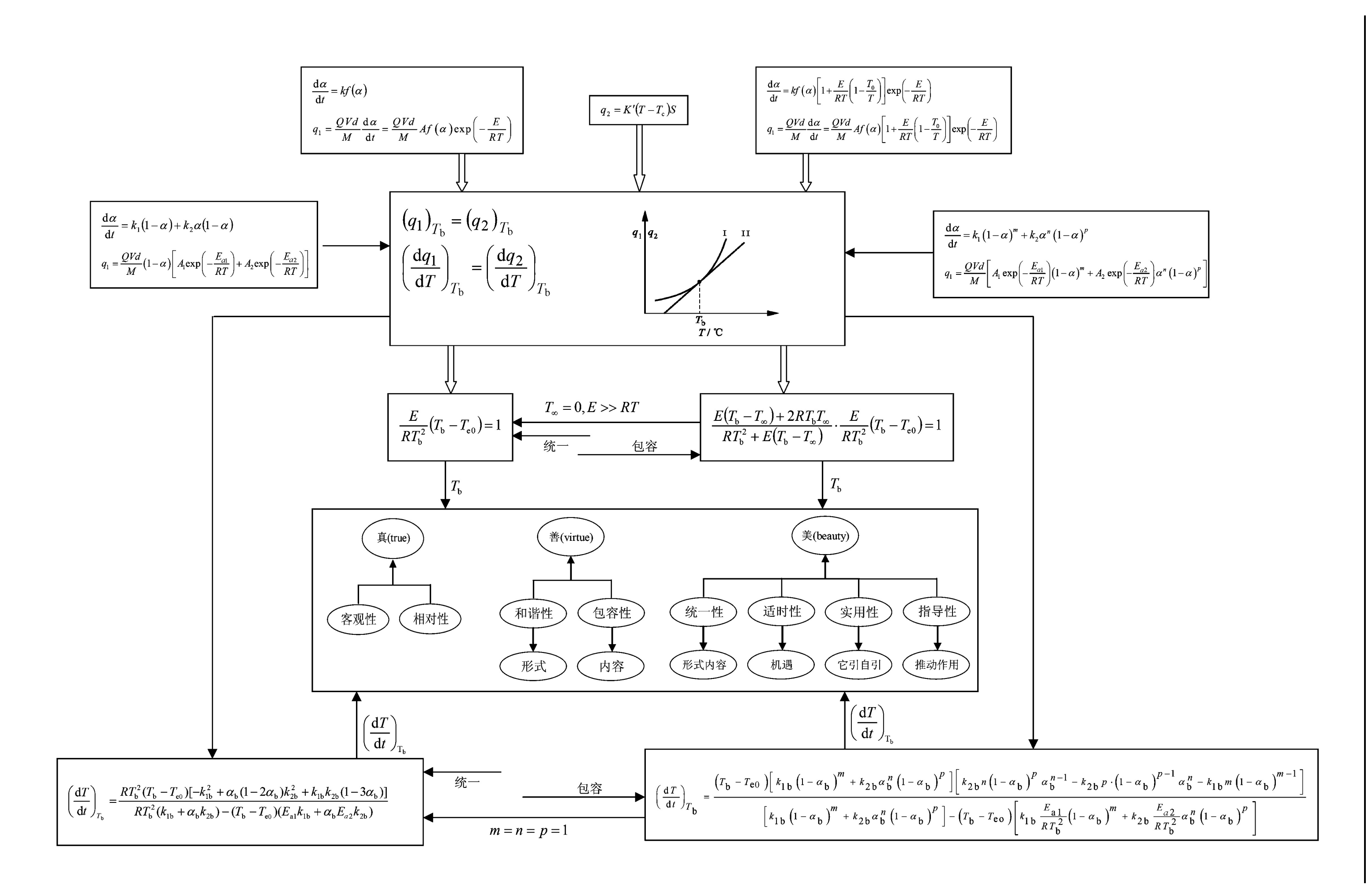
[12-2]　见 [12-1].

[12-3]　(1) 由于不同 β_i 下各热谱 (DSC) 峰顶温度 $T_{\mathrm{p}i}$ 处各 α 值近似相等, 因此可用 FWO 方程：$\lg\beta = \lg\left(\dfrac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\dfrac{E_{\mathrm{o}}}{RT}$通过 $\lg\beta - \dfrac{1}{T}$ 的线性关系来确定 E_{o} 值.

令 z_i=lgβ_i, y_i=1/$T_{\mathrm{p}i}$($i = 1, 2, \cdots, L$), $a = -0.4567\dfrac{E}{R}$, $b = \lg\dfrac{AE_{\mathrm{o}}}{RG(\alpha)} - 2.315$

由 FWO 公式, 得

$$z_i = ay_i + b\ (i = 1, 2, \cdots, L)$$



q2 = K′(T − Tc)S
(q1)Tb = (q2)Tb
(dq1/dT)Tb = (dq2/dT)Tb
q1 q2
I II
Tb
T/℃
T∞ = 0, E >> RT
统一
包容
Tb
真(true)
客观性
相对性
善(virtue)
和谐性
包容性
形式
内容
美(beauty)
统一性
适时性
实用性
指导性
形式内容
机遇
它引自引
推动作用
(dT/dt)Tb
统一
包容
m = n = p = 1

解之求 a, 从而得 E 值

$$E_{\rm o} = 175.56\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) Kissinger 方程：　$\ln\left(\dfrac{\beta_i}{T_{{\rm p}i}^2}\right) = \ln\left(\dfrac{A_{\rm k}R}{E_{\rm k}}\right) - \dfrac{E_{\rm k}}{R}\dfrac{1}{T_{{\rm p}i}} \quad (i = 1, 2, \cdots)$

将题目中数据 β_i、$T_{{\rm p}i}$ 代入上式, 由 $\ln\left(\dfrac{\beta_i}{T_{{\rm p}i}^2}\right)$ 对 $\dfrac{1}{T_{{\rm p}i}}$ 作图, 可得一条直线, 从直线斜率求 $E_{\rm k}$, 从截距求 $A_{\rm k}$, 即

$$E_{\rm k} = 176.86\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$A_{\rm k} = 10^{17.75}\ \text{s}^{-1}$$

(3) 将一组数据代入 $T_{{\rm p}i} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3$ (i=1∼5), 求出 $\beta \to 0$ 时的 $T_{\rm p0}$ 值

$T_{\rm p0}$=175.05°C, 再代入 $T_{\rm b} = \dfrac{E_{\rm o} - \sqrt{E_{\rm o}^2 - 4E_{\rm o}RT_{\rm p0}}}{2R}$ 式中即可求得 $T_{\rm b}$ 得

$$T_{\rm b} = 184.99°\text{C}$$

(4) 由热力学关系式 $A = \dfrac{k_{\rm B}T}{h}{\rm e}^{\Delta S^{\neq}/R}$

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_{\rm B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

算得

$$\Delta S^{\neq} = 91.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\neq} = 176.86\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\neq} = 135.85\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[12-4] [263]　(1) $T_{\rm SADT} = 151.35°$C;

(2) $E_{\rm o}$=135.7 kJ·mol^{-1};

(3) $T_{\rm b}$=163.01°C.

[12-5] [266]　(1) $T_{\rm b}$=155.71°C.

(2)

$f(\alpha)$	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
普适积分法				
$(1-\alpha)$	136.14	12.56	0.9411	0.5122
$2(1-\alpha)^{1/2}$	132.58	11.82	0.9435	0.4640
$1/3(1-\alpha)^{-2}$	115.97	10.57	0.9550	0.2775
$1/2(1-\alpha)^{-3}$	122.38	11.18	0.9506	0.3421
$1/4(1-\alpha)^{-3}$	109.87	9.95	0.9593	0.2240
$3(1-\alpha)^{2/3}$	133.76	11.79	0.9427	0.4796
$4(1-\alpha)^{3/4}$	134.35	11.74	0.9423	0.4876
$(1-\alpha)^0$	129.10	11.70	0.9459	0.4197
$(1-\alpha)^2$	143.49	13.45	0.9361	0.6217
微分方程法				
$(1-\alpha)$	221.45	22.65	0.9682	0.7015
$2(1-\alpha)^{1/2}$	214.37	21.50	0.9709	0.5978
$1/3(1-\alpha)^{-2}$	179.09	18.04	0.9830	0.2400
$1/2(1-\alpha)^{-1}$	193.18	19.55	0.9787	0.3509
$1/4(1-\alpha)^{-3}$	165.04	16.48	0.9856	0.1721
$3(1-\alpha)^{2/3}$	216.73	21.61	0.9700	0.6311
$4(1-\alpha)^{3/4}$	217.91	21.62	0.9696	0.6483
$(1-\alpha)^0$	207.30	20.95	0.9736	0.5047
$(1-\alpha)^2$	235.62	24.36	0.9626	0.9412
放热速率方程法				
$(1-\alpha)^{-4.08}$	149.95	14.06	—	—

$$E = 149.95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},\ \lg(A/\text{s}^{-1}) = 14.06;\ f(\alpha) = (1-\alpha)^{-4.08}.$$

[12-6] [267]

$\beta/(°\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	T_0/°C	T_e/°C	T_p/°C	T_{00}/°C	T_{e0}/°C	T_{p0}/°C	$E_{eo}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_k/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_o/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	T_b /°C	
										Eq. (2)	Eq. (3)
2.5	197.68	209.23	218.69	198.46	206.02	215.01	382.06	344.35	335.32	206.98	207.08
5	198.45	207.32	220.23								
10	196.99	213.60	225.93								
20	197.36	215.64	229.73								

注：$T_{(0\text{ or e or p})i} = T_{00\text{ or e0 or p0}} + b\,\beta_i + c\,\beta_i^2 \quad (i = 1 \sim 4)$　(1)

$$\frac{E\,(T_b - T_{00}) + 2RT_bT_{00}}{RT_b^2 + E\,(T_b - T_{00})}\cdot\frac{E}{RT_b^2}\quad (T_b - T_{e0}) = 1 \qquad (2)$$

$$T_b = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{\text{eo or po}}}}{2R} \qquad (3)$$

[12-7] [268]　(1) T_{p0} ($RbNTO\cdot H_2O$)=229.99 °C, T_{p0} ($CsNTO\cdot H_2O$)=235.1 °C;

(2)

	$RbNTO \cdot H_2O$		$CsNTO \cdot H_2O$	
	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2
$E_k/(kJ \cdot mol^{-1})$	104.89	203.35	94.39	202.8
$\lg(A_k/s^{-1})$	11.00	18.32	10.82	17.95
$k_{150°C}$	$10^{-1.95}$		$10^{-0.83}$	
$k_{250°C}$		$10^{-1.96}$		$10^{-2.30}$
r_k	0.9871	0.9905	0.9887	0.9972
$E_o/(kJ \cdot mol^{-1})$	106.37	201.64	95.82	201.2
r_o	0.9887	0.9912	0.9901	0.9975

$k_{150°C}$, 150°C 时的速率常数；$k_{250°C}$, 250°C 时的速率常数.

(3) $T_b(RbNTO \cdot H_2O)$=240.88 °C, $T_b(CsNTO \cdot H_2O)$=246.27 °C;

(4) $T = T_{po}$, $E_a = E_k$, $A = A_k$ 时, 对 $Rb(NTO) \cdot H_2O$ 而言, $\Delta S^{\neq}$=101.45 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\Delta H^{\neq}$=203.35 $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G^{\neq}$=150.31 $kJ \cdot mol^{-1}$; 对 $Cs(NTO) \cdot H_2O$ 而言, $\Delta S^{\neq}$=94.28 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\Delta H^{\neq}$=202.80 $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G^{\neq}$=154.881 $kJ \cdot mol^{-1}$.

(5) 对热的抵抗能力：$Cs(NTO) \cdot H_2O > Rb(NTO) \cdot H_2O$.

[12-8] [269] (1)

$\beta/(°C \cdot min^{-1})$	T_e/°C	$E_o/(kJ \cdot mol^{-1})$	r_o	T_p/°C	$E_k/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\lg(A_k/s^{-1})$	r_k	$E_o/(kJ \cdot mol^{-1})$	r_o
2.0	333.06	181.90	0.9592	347.34	180.74	12.37	0.9824	180.60	0.9842
5.0	347.88			361.44					
10.0	365.91			379.72					
20.0	366.12			385.14					

(2) T_b= 353.08°C

[12-9] [270] (1) E_k= 150.7$kJ \cdot mol^{-1}$, $\lg\left(A_k/s^{-1}\right)$= $10^{12.2}s^{-1}$, r_k=0.9995,E_o= 152.0$kJ \cdot mol^{-1}$, r_o=0.9996.

(2) E_e=148.10$kJ \cdot mol^{-1}$, r=0.9830.

(3) T_b=240.6°C

[12-10] [271] (1) E_k =205.1 $kJ \cdot mol^{-1}$, A_k=$10^{18.67}$ s^{-1}, r_k=0.9931; E_o =203.0 $kJ \cdot mol^{-1}$, r_o=0.9996.

(2) $f(\alpha) = \alpha^{0.122}(1-\alpha)^{0.528}$, E=216.4 $kJ \cdot mol^{-1}$, A=$10^{20.51}$ s^{-1}.

(3) 由 T_{p0} = 212.20°C 和 $E = E_o$, 得 T_b= 222.25°C.

(4) $\Delta S^{\neq}$=108.3 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\Delta H^{\neq}$=205.1$kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G^{\neq}$=151.4 $kJ \cdot mol^{-1}$.

[12-11] [272] (1) $f(\alpha) = \dfrac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$, $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$, E=185.5 kJ·

mol^{-1}, A=$10^{17.78}$ s^{-1}.

(2) 由 $T_{\text{p0}} = 190.55°\text{C}$ 和 $E_{\text{o}} = 174.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 得 T_{b}=201.30°C.

(3) 由 $T = T_{\text{p0}}$, $E = E_{\text{k}} = 175.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 得 $\Delta S^{\neq}$=72.46 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}$=175.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^{\neq}$=141.50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

[12-12] [273]　(1) 检验认为：计算结果准确.

(2) 由逻辑选择结果：

β/(°C·min^{-1})	积分法				微分法		
	SS 法		一般积分法		放热速率方程法		
	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	$f(\alpha)$	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})
5	129.24$^{1)}$	11.26$^{1)}$	128.80$^{2)}$	11.22$^{2)}$	$(1-\alpha)^{0.69}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{0.20}$	103.45$^{3)}$	10.01$^{3)}$
15	115.14$^{4)}$	9.44$^{4)}$	113.72$^{5)}$	9.27$^{5)}$	$(1-\alpha)^{0.85}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{0.14}$	124.36$^{6)}$	12.17$^{6)}$

1) r=0.9750, Q= 0.1999, d=0.0050.

2) r=0.9721, Q= 1.0659, d=0.0297.

3) Q=0.4681.

4) r=0.9824, Q= 0.1819, d=0.0032.

5) r=0.9799, Q= 0.9733, d=0.0195;

6) Q=0.3555.

微分法：$G(\alpha) = \left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{1/2}$, $f(\alpha) = 6(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$

平均值：E_a=119.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lg($A$/s^{-1})=10.56.

知 $f(\alpha)=(1-\alpha)^{0.69}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{0.20}$, E=103.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A=$10^{10.01}\text{s}^{-1}$

(3) 由流动 N_2 气氛下数据：$T_{\text{e0}} = 240.04°\text{C}$, $E_{\text{o}} = 123.10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $T_{\text{p0}} = 255.84°\text{C}$, $E_{\text{o}} = 155.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 算得 $T_{\text{be0}} = 259.18°\text{C}$, $T_{\text{bp0}} = 271.69°\text{C}$；由静态空气条件下数据：$T_{\text{p0}} = 264.25°\text{C}$, $E_{\text{o}} = 187.90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 算得 $T_{\text{bp0}} = 277.67°\text{C}$.

[12-13] [274]　(1) 由逻辑选择结果：

No.	方法	$f(\alpha)$	E/(kJ·mol^{-1})	lg (A/s^{-1})	r	Q
1	普适积分法	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	256.3	18.73	0.9948	0.0025
		$(1-\alpha)^{0}$	223.0	15.64	0.9966	0.0121
2	微分方程法	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	238.4	18.89	0.9996	0.0018
3	放热速率方程法	$(1-\alpha)^{0.44}$	230.4	18.16	—	0.0014

知：$f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.44}$, E_a=230.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A =$10^{18.16}\text{s}^{-1}$, $\dfrac{\text{d}\alpha}{\text{d}T} = 10^{19.24}(1-\alpha)^{0.44}\times \text{e}^{-2.771\times10^{4}/T}$.

(2) 由 $T_{\text{p0}} = 291.1°\text{C}$, $E_{\text{o}} = 239.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 算得 T_{b}=302.6°C.

[12-14] [275] (1) 由逻辑选择结果：

No.	方程	$f(\alpha)$	$E/(\text{kJ·mol}^{-1})$	lg (A/s^{-1})	r	Q	$d·10^2$
1	Phadnis 方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	180.0	—	0.9854	0.0357	0.0519
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	105.3	—	0.9551	0.3375	1.5160
2	Agrawal 方程	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	116.6	9.96	0.9979	0.0196	0.0041
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	130.3	11.4	0.9978	0.0254	0.0056
3	MacCallum-Tanner	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	116.9	9.93	0.9982	0.0036	0.0007
	方程	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	130.6	11.4	0.9980	0.0048	0.0009
		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	146.5	13.0	0.9950	0.0152	0.0076
4	Šatava-Šesták 方程	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	118.6	10.2	0.9982	0.0036	0.0007
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	131.5	11.5	0.9980	0.0048	0.0009
		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	146.5	13.0	0.9950	0.0152	0.0076
5	一般积分法方程	$\frac{1}{4}(1-\alpha)^{-3}$	116.6	9.96	0.9979	0.0196	0.0041
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	130.3	11.4	0.9978	0.0254	0.0056
		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-2}$	146.0	13.0	0.9945	0.0800	0.0440
6	普适积分方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	96.77	7.25	0.9784	0.1414	0.3057
		$(1-\alpha)^{0}$	114.9	8.95	0.9646	0.3344	1.1850
		$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	124.9	10.1	0.9568	0.4882	2.1100
		$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	124.9	9.76	0.9568	0.4882	2.1100
		$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	128.5	9.97	0.9541	0.5502	2.5270
		$(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	128.5	10.4	0.9541	0.5502	2.5270
		$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$	130.3	10.0	0.9527	0.5836	2.7590
		$1-\alpha$	135.7	11.2	0.9486	0.6931	3.5620
		$(1-\alpha)^{2}$	159.1	13.8	0.9317	1.3010	8.8870
7	A-B-S-W 方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	170.2	15.6	0.9835	0.3306	0.5443
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	126.0	10.9	0.9668	0.3746	1.2420
8	F-R-L 方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	214.4	20.2	0.9710	0.9414	0.5443
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	126.0	10.9	0.9668	0.3746	1.2420
9	微分方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	136.0	11.4	0.9698	0.3958	1.1960
		$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	95.7	7.20	0.9444	0.3750	2.0850
10	放热速率方程	$(1-\alpha)^{-1.53}$	114.1	8.72	—	0.3004	—

知：$f(\alpha)=(1-\alpha)^{-1.53}$, E=114.1 kJmol^{-1}, A=$10^{8.72}$s^{-1}

(2) 由 $T_{\mathrm{p0}}=200.08°\mathrm{C}$, $E_{\mathrm{o}}=129.1\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, 知 T_{b}=215.45°C.

[12-15] [276] (1) 由 Kissinger 法和 FWO 法所得的 E、A 值和一般积分法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法和 Agrawal 法逻辑选择的结果：

	β/(°C·min^{-1})	T_{e}/°C	E_{o}/(kJ·mol^{-1})	r_{o}	T_{p}/°C	E_{k}/(kJ·mol^{-1})	lg(A_{k}/s^{-1})	r_{k}	E_{o}/(kJ·mol^{-1})	r_{o}
2HDNPPB	2.0	320.25	219.97	0.9968	330.51	248.58	18.92	0.9954	246.14	0.9957
	5.0	334.26			343.35					
	10.0	341.96			351.52					
	20.0	351.06			358.38					
平均值: E_{o}=(219.97+246.14)/2=233.06 kJ·mol^{-1}										

	β/(°C·min^{-1})	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	一般积分法		MacCallum-Tanner 法		Šatava-Šesták 法		Agrawal 法	
				E_a/(kJ·mol^{-1})	lg (A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg (A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg (A/s^{-1})
2HDNPPB	2	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$5/2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$	253.36[1)]	19.43[1)]	256.42[2)]	19.76[2)]	250.29[3)]	19.18[3)]	253.36[4)]	19.43[4)]
	5	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$5/2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$	242.31[5)]	18.42[5)]	245.45[6)]	18.75[6)]	239.93[7)]	18.22[7)]	242.31[8)]	18.42[8)]
	10	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$5/2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$	244.73[9)]	18.68[9)]	247.97[10)]	19.01[10)]	242.31[11)]	18.48[11)]	244.73[12)]	18.68[12)]
	20	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{5}}$	$5/2(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$	268.50[13)]	20.64[13)]	272.10[14)]	21.03[14)]	265.09[15)]	20.38[15)]	268.50[16)]	20.37[16)]
平均值: E_a=252.34 kJ·mol^{-1}, lg (A/s^{-1})=19.30											

1) r =0.9914, Q=0.5536, d=0.0047.

2) r=0.9921, Q=0.1042, d=0.0008.

3) r=0.9921, Q=0.1042, d=0.0008.

4) r=0.9914, Q=0.5536, d=0.0005.

5) r=0.9843, Q=1.2864, d=0.0201.

6) r=0.9855, Q=0.2423, d=0.0035.

7) r=0.9855, Q=0.2424, d=0.0035.

8) r=0.9843, Q=1.2864, d=0.0202.

9) r=0.9655, Q=6.1162, d=0.2108.

10) r=0.9681, Q=1.1518, d=0.0367.

11) r=0.9681, Q=1.1517, d=0.0367.

12) r=0.9655, Q=6.1162, d=0.2108.

13) r=0.9942, Q=0.1510, d=0.0008.

14) r=0.9947, Q=0.0284, d=0.0002.

15) r=0.9947, Q=0.0284, d=0.0002.

16) r=0.9943, Q=0.1510, d=0.0008.

知：$f(\alpha)=\dfrac{5}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{5}}$, E_a=252.34 kJ·mol^{-1}, lg(A/s^{-1})=19.30,

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=10^{20.48}\left(1-\alpha\right)\left[-\ln\left(1-\alpha\right)\right]^{\frac{3}{5}}\mathrm{e}^{-3.0351\times10^4/T}.$$

(2) 由 $T_{\mathrm{e0}}=314.00°$, $E_{\mathrm{o}}=219.97\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, 和 $T_{\mathrm{p0}}=324.01°$, $E_{\mathrm{o}}=246.14\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，算得 T_{be}=327.64 °C, T_{bp}=336.57 °C。

[12-16] [276]　(1) 由 Kissinger 法和 FWO 法所得的 E、A 值和一般积分法、MacCallum-Tanner 法、Šatava-Šesták 法和 Agrawal 法逻辑选择的结果：

	β/(°C·min^{-1})	T_{e}/°C	E_{o}/(kJ·mol^{-1})	r_{o}	T_{p}/°C	E_{k}/(kJ·mol^{-1})	lg(A_{k}/s^{-1})	r_{k}	E_{o}/(kJ·mol^{-1})	r_{o}
4HDNPPB	2.0	315.81	187.50	0.9997	325.17	186.70	13.61	0.9994	187.20	0.9995
	5.0	330.15			340.46					
	10.0	340.91			350.75					
	20.0	351.47			362.31					
平均值：$E_{\mathrm{o}}=(187.5+187.2)/2=187.35\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$										

	β/(°C·min^{-1})	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	一般积分法		MacCallum-Tanner 法		Šatava-Šesták 法		Agrawal 法	
				E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	E_a/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})
4HDNPPB	2	$[-\ln(1-\alpha)]$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	180.05[1]	13.11[1]	182.39[2]	13.30[2]	180.39[3]	13.12[3]	180.05[4]	13.11[4]
	5	$[-\ln(1-\alpha)]$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	210.20[5]	15.70[5]	213.14[6]	15.98[6]	209.42[7]	15.62[7]	210.20[8]	15.70[8]
	10	$[-\ln(1-\alpha)]$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	150.16[9]	10.54[9]	152.65[10]	10.73[10]	152.31[11]	10.74[11]	150.16[12]	10.54[12]
	20	$[-\ln(1-\alpha)]$	$3(1-\alpha)\times[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	206.09[13]	15. 35[13]	209.22[14]	15.64[14]	205.72[15]	15.31[15]	206.09[16]	15.35[16]

1) r =0.9407,Q =2.2743, d=0.1348.

2) r =0.9462, Q=4.2823, d=0.0230.

3) r =0.9462, Q =0.4282; d=0.0230.

4) r =0.9407, Q =2.2743, d=0.1348.

5) r =0.9534, Q=2.9788, d=0.1388.

6) r =0.9574, Q =0.5609, d=0.0239.

7) r =0.9574, Q =0.5610, d=0.0239.

8) r =0.9534, Q=2.9780, d=0.1388;

9) r =0.9724, Q =2.5757, d=0.0712.

10) r =0.9756, Q =0.4852, d=0.0118.

11) r =0.9723, Q=2.5757, d=0.0712.

12) r =0.9641, Q =1.4771, d=0.0531.

13) r =0.9574, Q =0.5609, d=0.0239.

14) r =0.9640, Q=1.4771, d=0.0531.

15) r =0.9574, Q =0.5609, d=0.0239;

16) r =0.9673, Q =0.2779, d=0.0091.

知：$f(\alpha)=3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}, E_a=187.39\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}, \lg(A/\mathrm{s^{-1}})=$

$$13.74\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=10^{15.00}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}\mathrm{e}^{-2.2539\times10^4/T}$$

(2) $T_{\mathrm{be}}=323.90°\mathrm{C}$, $T_{\mathrm{bp}}=333.96°\mathrm{C}$.

[12-17] [277] (1) Kissinger 法和 Ozawa 法拟合 DSC 特征点数据的结果：

$\beta/(°\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	$T_{\mathrm{p}}/\mathrm{K}$	Kissinger 法			Ozawa 法	
		$E_{\mathrm{k}}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s}^{-1})$	r_{k}	$E_{\mathrm{o}}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	r_{o}
1	444.76	134.47	12.88	0.9977	135.10	0.9979
2	455.17					
5	466.06					
10	474.29					
20	482.80					

普适积分法拟合单一非等温 DSC 曲线数据的结果：

压力/MPa	$G(\alpha)$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s}^{-1})$	r	SD
0.1	$1-(1-\alpha)^3$	134.99	12.54	0.9891	0.025 33
2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	165.34	15.13	0.9999	0.002 42
3	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	169.75	15.59	0.9999	0.001 06
6	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	186.63	17.45	0.9998	0.073 94

(2)

$\beta/(°\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1})$	$T_{\mathrm{e}}/\mathrm{K}$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$T_{\mathrm{e0}}/\mathrm{K}$	$T_{\mathrm{b}}/\mathrm{K}$
20	457.77	132.56		423.74
10	451.65			
5	441.41			
2	434.20			
1	423.25			
$\beta\to0$			412.48	

[12-18] [278] (1) 由微分方程法得：$f(\alpha)=(1-\alpha)^0$, E=203.1 kJ·mol^{-1}, A=10$^{19.9}$s^{-1}；由 Kissinger 法得：E_{k}=199.1 kJ·mol^{-1}, A_{k}=10$^{19.9}$s^{-1}, $r_{\mathrm{k}}=0.9937$；由 Ozawa 法得：E_{o}=196.81 kJ·mol^{-1}, $r_{\mathrm{o}}=0.9942$；由放热速率方程法得：$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, E=201.7 kJ·mol^{-1}, A=10$^{19.7}$s^{-1}.

(2) 由 $T_{\mathrm{p0}}=182.3°\mathrm{C}$ 和 $E=E_{\mathrm{o}}$, 得 T_{b}=191.4°C.

(3) 由 $T=T_{\mathrm{p0}}$, $E=E_{\mathrm{k}}$, $A=A_{\mathrm{k}}$, 得 $\Delta S^{\neq}$=132.5 kJ·mol^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=199.09 kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\neq}$=138.74kJ·mol^{-1}.

[12-19] [279] (1) 因为 E_{k} =176.86 kJ ·mol^{-1}, A_{k} =10$^{17.75}$ s^{-1}, r_{k}= 0.9978. E_{o}=175.56 kJ· mol^{-1}, r_{o}= 0.9980.

方程	$f(\alpha)$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s}^{-1})$	r	Q
普适积分方程	$(1-\alpha)^2$	211.38	20.50	0.9533	0.2970
微分方程	$(1-\alpha)^2$	178.41	17.06	0.9892	0.0464

所以 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$, $E=178.41$ kJ· mol^{-1},$A=10^{17.06}$ s^{-1}.

(2) 由 $T_{p0}=175.05°C$ 和 $E=E_o$, 得 T_b=184.99°.

(3) 由 $T=T_{p0}$, $E=E_k$, $A=A_k$, 得 $\Delta S^{\neq}$=91.54 J·mol^{-1}·K^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=176.86 kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\neq}$=135.83 kJ·mol^{-1}.

[12-20] [280] (1) 因为 E_k =208.7 kJ ·mol^{-1}, $A=10^{20.5}$ s^{-1}, r_k= 0.9969. E_o=206.1 kJ ·mol^{-1}, r_o= 0.9971.

方程	$f(\alpha)$	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	d
普适积分方程	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	215.5	19.3	0.9926	0.0326	0.0002
微分方程	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-1}$	225.2	22.1	0.9933	0.0325	0.0002
放热速率方程	$(1-\alpha)^{-1.119}$	211.3	20.2	—	0.0300	—

所以 $f(\alpha)=(1-\alpha)^{-1.119}$, $E=211.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=10^{20.2}\text{s}^{-1}$.

(2) 由 $T_{p0}=193.1°C$ 和 $E=E_o$, 得 T_b=202.2°C.

(3) 由 $T=T_{p0}$, $E=E_k$, $A=A_k$, 得 $\Delta S^{\neq}$=143.8 J·mol^{-1}·K^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=208.7kJ· mol^{-1}, $\Delta G^{\neq}$=141.7 kJ·mol^{-1}.

[12-21] [281] (1) E_k =123.2 kJ· mol^{-1}, A_k= $10^{12.16}$ s^{-1}, r_k= 0.9818; E_o=124.3 kJ· mol^{-1}, r_o= 0.9838.

(2) 由 $T_{p0}=152.37°C$ 和 $E=E_o$, 得 T_b=165.22°C.

(3) 由 $T=T_{p0}$, $E=E_k$, $A=A_k$, 得 $\Delta S^{\neq}$=−15.08J ·mol^{-1}·K^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=123.2 kJ·mol^{-1}, $\Delta G^{\neq}$=129.6 kJ·mol^{-1}.

(4)

方法	函数 No.	E_a/(kJ· mol^{-1})	lg(A/s^{-1})	r	Q	$d\times10^5$
Coats-Redfern 法	14	109.91	8.66	0.9957	0.0128	5.4895
Agrawal 法	14	109.91	8.69	0.9957	0.0128	5.4895
MacCallum-Tanner 法	14	109.62	8.60	0.9963	0.0024	0.8979
Šatava-Šesták 法	14	111.68	8.90	0.9963	0.0024	0.8979
一般积分法	14	109.91	8.69	0.9957	0.0128	5.4895
微分方程法	14	100.22	9.00	0.9971	0.0070	2.0069
A-B-S-W 法	14	136.13	13.54	0.9975	0.0069	1.7304
平均值：E_a=112.48kJ·mol^{-1}, lg (A/s^{-1})=9.44						

注：14 号函数：$f(\alpha)=\frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$, $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$.

第 13 章　含能材料放热分解反应体系热爆炸临界温升速率的估算方法

[13-1]　当 $m=n=p=1$ 时,

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}} &= \frac{(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})\left[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right]\left[k_{2\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\alpha_\mathrm{b}^{n-1}-k_{2\mathrm{b}}p(1-\alpha_\mathrm{b})^{p-1}\alpha_\mathrm{b}^n-k_{1\mathrm{b}}n(1-\alpha_\mathrm{b})^{n-1}\right]}{\left[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right]-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})\left[k_{1\mathrm{b}}\dfrac{E_{a1}}{RT_\mathrm{b}^2}(1-\alpha_\mathrm{b})^m+k_{2\mathrm{b}}\dfrac{E_{a2}}{RT_\mathrm{b}^2}\alpha_\mathrm{b}^n(1-\alpha_\mathrm{b})^p\right]} \\
&= \frac{(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}(1-\alpha_\mathrm{b})][k_{2\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})-k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}-k_{1\mathrm{b}}]}{[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}(1-\alpha_\mathrm{b})]-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})\left[k_{1\mathrm{b}}\dfrac{E_{a1}}{RT_\mathrm{b}^2}(1-\alpha_\mathrm{b})+k_{2\mathrm{b}}\dfrac{E_{a2}}{RT_\mathrm{b}^2}\alpha_\mathrm{b}(1-\alpha_\mathrm{b})\right]} \\
&= \frac{RT_\mathrm{b}^2(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(1-\alpha_\mathrm{b})(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b})[k_{2\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})-k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}-k_{1\mathrm{b}}]}{RT_\mathrm{b}^2[k_{1\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}(1-\alpha_\mathrm{b})]-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}+k_{2\mathrm{b}}E_{a2}\alpha_\mathrm{b})(1-\alpha_\mathrm{b})} \\
&= \frac{RT_\mathrm{b}^2(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b})[k_{2\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})-k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}-k_{1\mathrm{b}}]}{RT_\mathrm{b}^2(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b})-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}E_{a2})} \\
&= \frac{RT_\mathrm{b}^2(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})\left[k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-\alpha_\mathrm{b})-k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}-k_{1\mathrm{b}}^2+k_{2\mathrm{b}}^2\alpha_\mathrm{b}(1-\alpha_\mathrm{b})-k_{2\mathrm{b}}^2\alpha_\mathrm{b}^2-k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}\right]}{RT_\mathrm{b}^2(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b})-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(k_{1\mathrm{b}}E_{a1}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b}E_{a2})} \\
&= \frac{RT_\mathrm{b}^2(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})\left[-k_{1\mathrm{b}}^2+\alpha_\mathrm{b}(1-2\alpha_\mathrm{b})k_{2\mathrm{b}}^2+k_{1\mathrm{b}}k_{2\mathrm{b}}(1-3\alpha_\mathrm{b})\right]}{RT_\mathrm{b}^2(k_{1\mathrm{b}}+k_{2\mathrm{b}}\alpha_\mathrm{b})-(T_\mathrm{b}-T_\mathrm{e0})(E_{a1}k_{1\mathrm{b}}+\alpha_\mathrm{b}E_{a2}k_{2\mathrm{b}})}
\end{aligned}
$$

[13-2] [282]　(1)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K	$E_\mathrm{oe}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_eo/K	T_b/K	α_b
1.025	450.55	163.4	449.42	456.7	0.062
2.065	457.85				
5.183	465.40				
10.82	473.75				
18.02	481.40				

(2)

$E_{a1}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$E_{a2}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_1/\mathrm{s^{-1}}$	$A_2/\mathrm{s^{-1}}$	$\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}\Big/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$
181.86	173.05	$10^{16.33}$	$10^{16.75}$	1.278

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=10^{16.33}\exp\left(-\dfrac{181\ 860}{RT}\right)(1-a)+10^{17.75}\exp\left(-\dfrac{173\ 050}{RT}\right)\alpha\,(1-\alpha)$

(4) $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}=1.278\mathrm{K\cdot min^{-1}}$

[13-3] [232]　(1)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K	$E_\mathrm{ke}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_eo/K	T_b/K	α_b
1.015	451.95	180.2	441.74	451.13	0.016
2.044	458.90				
5.182	465.45				
11.68	472.65				
18.02	480.95				

(2)

$E_{a1}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$E_{a2}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_1/\mathrm{s^{-1}}$	$A_2/\mathrm{s^{-1}}$	$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}/(\mathrm{K\cdot s^{-1}})$
210.38	172.29	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	0.1112

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=10^{16.4}\exp\left(-\dfrac{210\ 380}{RT}\right)(1-\alpha)+10^{16.7}\exp\left(-\dfrac{172\ 690}{RT}\right)\alpha(1-\alpha)$;

(4) $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}=0.1112\ \mathrm{K\cdot s^{-1}}$.

[13-4] [231]　(1)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K	$E_\mathrm{ke}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_eo/K	T_b/K	α_b
1.059	451.20	171.4	446.30	456.40	0.063
2.211	457.90				
5.202	465.70				
10.78	473.40				
21.39	481.70				

(2)

$E_{a1}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$E_{a2}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_1/\mathrm{s^{-1}}$	$A_2/\mathrm{s^{-1}}$	$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$
212.3	170.0	$10^{16.6}$	$10^{17.7}$	1083.6

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=10^{16.6}\exp\left(-\dfrac{212\ 300}{RT}\right)(1-\alpha)+10^{17.7}\exp\left(-\dfrac{170\ 000}{RT}\right)\alpha\,(1-\alpha)$;

(4) $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}=1083.6\ \mathrm{K\cdot min^{-1}}$.

[13-5] [283]　(1)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K	$E_\mathrm{ke}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_eo/K	T_b/K	α_b
1.031	451.95	176.7	446.45	456.24	0.055
2.146	458.90				
5.131	465.45				
10.59	472.65				
21.59	481.45				

(2)

$E_{a1}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$E_{a2}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_1/\mathrm{s^{-1}}$	$A_2/\mathrm{s^{-1}}$	$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_\mathrm{b}}/(\mathrm{K\cdot s^{-1}})$
210.38	172.29	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	0.3247

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=10^{16.4}\exp\left(-\dfrac{210\ 380}{RT}\right)(1-a)+10^{16.7}\exp\left(-\dfrac{172\ 290}{RT}\right)\alpha\,(1-\alpha)$

(4) $\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}=0.3247\ \mathrm{K\cdot s^{-1}}$

[13-6] [208]　(1)

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_e/K	$E_\mathrm{oe}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_eo/K	T_b/K	α_b
2	230.63	148.10	499.15	513.98	0.02
10	248.84				
15	255.95				
20	265.07				

(2)

$E_{a1}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$E_{a2}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$A_1/\mathrm{s^{-1}}$	$A_2/\mathrm{s^{-1}}$	m	n	p	AR	SE
165.04	243.93	$10^{13.42}$	$10^{12.47}$	1.39	0.39	1.58	0.023	0.523

(3) $$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=10^{13.42}\exp\left(-\frac{165\ 040}{RT}\right)(1-\alpha)^{1.39}+10^{12.47}\exp\left(-\frac{243\ 930}{RT}\right)\alpha^{0.39}(1-\alpha)^{1.58};$$

(4) $$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_\mathrm{b}}=0.079\ \mathrm{K\cdot s^{-1}}.$$

[13-7]　(1) $T_{00}=198.46°\mathrm{C}$, $T_{\mathrm{p}0}=215.01°\mathrm{C}$

(2) $E_\mathrm{k}=344.35\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $A_\mathrm{k}=10^{34.50}\mathrm{s^{-1}}$

(3) $n=1$ 时, $t=83.79$s; $n=0$ 时, $t=78.70$s.

[13-8]　$n=1$ 时, $t=84.33$s; $n=0$ 时, $t=81.84$s.

附录 II　怎样从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数

II.1　从 DSC 谱采集数据 [284]

从《含能材料热谱集》[285] 中的 DSC 谱和取得该谱的实验条件：线性加热速率 β(°C·min^{-1})、仪器灵敏度 a(mJ·s^{-1})、记录仪走纸速率 V(mm·min^{-1}) 和记录纸宽度 b(250mm), 量化该谱纵坐标, 获取热力学和动力学数据的步骤为：

(1) 制作原谱：将书中 DSC 谱整体放大至终止温度 T_f (°C) 与起始温度 T_0 (°C) 间的距离为 L_0, 其值由 (II-1) 式计算确定：

$$L_0=\frac{(T_\mathrm{f}-T_0)\cdot V}{\beta}\tag{II-1}$$

(2) 采集数据：用求积仪或剪纸称量法或数值积分法求原谱峰面积 S_0 (mm^2) 和部分峰面积 $S_i(\mathrm{mm}^2)$, 用体视比较仪测峰高 $h_\mathrm{i}(\mathrm{mm})$, 把式 (II-1)~ 式 (II-11) 算得的结果：T_i, S_i, H_i, h_i, $(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$, $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_i$, $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i$ $(i=l,2,\cdots,j)$、H_0 和特征温度 T_0, T_p, T_f 及 β, 视作热谱原始数据.

$$H_0=\frac{S_0\times 2a}{V\times b}=0.48aS_0/V\quad(\mathrm{mJ})\tag{II-2}$$

$$H_0=0.48aS_i/V\quad(\mathrm{mJ})\tag{II-3}$$

$$\frac{T_\mathrm{f}-T_0}{T_i-T_0}=\frac{L_0}{L_i}\tag{II-4}$$

$$\frac{S_0}{S_i}=\frac{H_0}{H_i}\tag{II-5}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i=\frac{2a\times h_i}{b}=0.008ah_i\quad(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1})\tag{II-6}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i=\frac{\mathrm{d}\left(H_i/H_\mathrm{o}\right)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{H_\mathrm{o}}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i\quad(\mathrm{s}^{-1})\tag{II-7}$$

$$\alpha_i=\frac{H_i}{H_\mathrm{o}}\tag{II-8}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i\quad(\mathrm{K}^{-1})\tag{II-9}$$

$$T=T_0+\beta t\tag{II-10}$$

$$\mathrm{d}T=\beta\mathrm{d}t\tag{II-11}$$

(3) 量化纵坐标：纵坐标 (y) 量化由式 (II-12) 计算确定：

$$y=\frac{2a}{b}\quad(\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1})\tag{II-12}$$

II.2　动力学参数的确定

将表 6-10 中前 41 种微分机理函数 $f(\alpha)$、积分机理函数 $G(\alpha)$ 和由上述数据采集法得到的 2, 2, 4, 7, 9, 9-六硝基-5-甲基-4, 7-二氮杂十烷 (HNMDAD) 的热分解原始数据 (表 II-1) 分别代入《积分方程 (II-13)~(II-19) 和微分方程 (II-20)~ (II-22).

表 II-1　用 DSC 测定的 HNMDAD 的热分解数据

数据点	T_i/K	H_i/H_0	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{mJ\cdot s^{-1}})$	$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_i \times 10^3/\mathrm{K}^{-1}$
1	459.85	0.035 59	1.105	7.966
2	462.85	0.065 66	1.695	12.22
3	465.95	0.1103	2.439	19.59
4	468.55	0.1628	3.205	23.11
5	471.15	0.2300	4.029	29.06
6	473.25	0.2984	4.745	34.22
7	475.25	0.3778	5.376	38.78
8	477.65	0.4662	5.920	42.70
9	480.45	0.5893	6.159	44.42

注：$T_0 = 448.85$ K；$H_0 = 1663.85$ mJ；$\beta = 0.083\ 33°\mathrm{C\cdot s^{-1}}$.

Phadnis 方程：

$$G(\alpha) f(\alpha) = \frac{RT^2}{E}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} \tag{II-13}$$

Coats-Redfern 方程：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{II-14}$$

Agrawal 方程：

$$\ln\left\{\frac{G(\alpha)}{T^2\left[\dfrac{1-2\left(\dfrac{RT}{E}\right)}{1-5\left(\dfrac{RT}{E}\right)^2}\right]}\right\} = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{II-15}$$

MacCallum-Tanner 方程：

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 0.4828E^{0.4357} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001}\frac{1}{T} \tag{II-16}$$

Šatava-Šesták 方程：

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{A_\mathrm{S}E_\mathrm{S}}{\beta E}\right) - 2.315 - 0.4567\frac{E_\mathrm{S}}{RT} \tag{II-17}$$

一般积分方程：

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2\left(1-\dfrac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \tag{II-18}$$

普适积分方程：

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right)=\ln\left(\frac{A}{\beta}\right)-\frac{E}{RT} \tag{II-19}$$

微分方程：

$$\ln\left[\frac{\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}}{f(\alpha)\left(\dfrac{E(T-T_0)}{RT^2}\right)+1}\right]=\ln\left(\frac{A}{\beta}\right)-\frac{E}{RT} \tag{II-20}$$

Achar-Brindley-Sharp-Wendworth (A-B-S-W) 方程：

$$\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)\,\mathrm{d}T}\right]=\ln\left(\frac{A}{\beta}\right)-\frac{E}{RT} \tag{II-21}$$

放热速率方程：

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)=\ln\left\{AH_0f(\alpha)\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}-\frac{E}{RT} \tag{II-22}$$

计算结果经逻辑选择、确定的可几 $f(\alpha)$ 和动力学参数 (活化能 E 和指前因子 A), 如表 II-2 所示. 由表 II-2 结果知, 前 9 种方法确定的函数形式有 5 个, 通式为 $(1-\alpha)^n$. 因此, 要明确指出哪一个就是所求的 $f(\alpha)$ 是相当困难的. 然而, 计算机提供的信息告诉我们, 第 16 号函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)$ 是 5 个函数中线性相关系数 (r) 最大 (达 0.9997)、剩余方差 (Q) 和可信因子 (d) 最小 (分别为 0.0018 和 0.005×10^{-4}) 的一个. 这表明：第 16 号函数或 $n=1$ 左右的经验机理函数 $(1-\alpha)^n$ 很可能就是最可几的 $f(\alpha)$. 为了求得确切的 n 值, 把 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 和表 II-1 中的数据代入式 (II-22), 解得结果如表 II-2 所示, 与表 II-3 中多重扫描速率法 (Kissinger 法和 Ozawa 法) 的结果相一致. 因此, 我们认为：HNMDAD 热分解过程的反应机理在很大程度上服从经验机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^{1.12}$, 反应级数 $n=1.12$, 动力学参数 $E=181.2$ $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $A=10^{17.1}\mathrm{s^{-1}}$. 该 E 值接近 C—NO 键的断裂能. 推测 HNMDAD 受热时, C—NO 键先被拉长, 形成活化中间物, 进一步受热时, 该键断裂, 发生分解. 由式 (II-23) 算得 $\beta\to0$ 的峰温为 195.5°C. 由 (II-24) 式算得热爆炸临界温度 T_{b} 为 205.8°C. 由式 (II-25)、式 (II-26)、式 (II-27) 算得 T_{p0} 时的活化熵 ($\Delta S^{\neq}$)、活化焓 ($\Delta H^{\neq}$) 和活化自由能 ($\Delta G^{\neq}$) 值分别为 93.84 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$、185.0 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 141.0 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

$$T_{\mathrm{p}i}=T_{\mathrm{p0}}+b'\beta_i+c'\beta_i^2+d'\beta_i^3\ (i=1,2,\cdots,4) \tag{II-23}$$

$$T_{\mathrm{b}}=\frac{E_{\mathrm{k}}-\sqrt{E_{\mathrm{k}}^2-4E_{\mathrm{k}}RT_{\mathrm{p0}}}}{2R} \tag{II-24}$$

$$A=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \tag{II-25}$$

$$A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \tag{II-26}$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq} \tag{II-27}$$

式中, b'、c'、d' 为常数; k_{B} 为 Boltzmann 常量; h 为 Planck 常量; R 为摩尔气体常量.

上述分析表明,《含能材料热谱集》中 DSC 谱的纵坐标是量化的, 用本叙述法可捕捉到丰富的热力学和动力学信息, 据此找到定量、正确描述 DSC 曲线的动力学方程. 对 HNMDAD 热分解而言, 该方程为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{10^{17.1}}{\beta}(1-\alpha)^{1.12}\left[1+\frac{181\ 200}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(\frac{-181\ 200}{RT}\right) \tag{II-28}$$

表 II-2　由表 II-1 数据得到的动力学参数

No.	方法	$f(\alpha)$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r	Q	$d\times10^4$
1	Phadnis 法	$(1-\alpha)^2$	193.25	—	0.9906	0.0010	0.09
2	Coats-Redfern 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.58	0.9713	0.2361	68
3	Agrawal 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.60	0.9713	0.2361	68
4	MacCallum-Tanner 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.85	16.61	0.9735	0.0440	12
5	Šatave-Šesták 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	185.54	16.40	0.9735	0.0440	12
6	一般积分法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.59	0.9713	0.2361	68
7	普适积分法	$4(1-\alpha)^{3/4}$	180.87	14.63	0.9981	0.0138	0.3
8	微分方程法	$(1-\alpha)$	173.33	16.22	0.9997	0.0018	0.005
9	A-B-S-W 法	$2(1-\alpha)^{1/2}$	191.83	18.37	0.9935	0.0541	3.5
10	放热速率方程法	$(1-\alpha)^{1.12}$	181.20	17.10	—	0.0006	—

表 II-3　用多重扫描速率法得到的动力学和热力学参数

No.	$\beta/(^\circ\mathrm{C\cdot min^{-1}})$	Kissinger 法 $T_{\mathrm{p}}/^\circ\mathrm{C}$	Kissinger 法 $E_{\mathrm{k}}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	Kissinger 法 $\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	r_k	Ozawa 法 $E_{\mathrm{o}}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	Ozawa 法 r_{o}	$T_{\mathrm{p0}}/^\circ\mathrm{C}$	T_{p0} 时的热力学参数 $\Delta S^{\neq}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$	T_{p0} 时的热力学参数 $\Delta H^{\neq}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	T_{p0} 时的热力学参数 $\Delta G^{\neq}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$
1	2.09	202.0	185.0	17.9	0.9895	183.5	0.9904	195.5	93.84	185.0	141.0
2	5.25	209.0									
3	10.51	215.5									
4	21.10	225.5									

附录 III　$-\lg P(u)$ 值 [146]

$T/°C$	$-\lg P(u)$									
	$E_a/[4.1840/(kJ \cdot mol^{-1})]$									
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
100	8.175	9.498	10.798	12.083	13.348	14.610	15.862	17.108	18.349	19.584
110	8.002	9.294	10.559	11.812	13.052	14.283	15.505	16.716	17.926	19.132
120	7.833	9.099	10.338	11.561	12.770	13.999	15.163	16.347	17.527	18.701
130	7.767	8.908	10.121	11.318	12.503	13.672	14.838	15.996	17.149	18.294
140	7.523	8.731	9.917	11.090	12.243	13.391	14.530	15.658	16.785	17.908
150	7.383	8.565	9.725	10.865	11.997	13.118	14.232	15.341	16.440	17.536
160	7.241	8.402	9.537	10.659	11.765	12.860	13.952	15.033	16.112	17.182
170	7.110	8.244	9.357	10.458	11.542	12.615	13.681	14.740	15.792	16.845
180	6.984	8.096	9.186	10.261	11.328	12.380	13.423	14.461	15.491	16.518
190	6.862	7.953	9.025	10.078	11.118	12.153	13.175	14.190	15.204	16.209
200	6.744	7.818	8.864	9.900	10.923	11.935	12.940	13.934	14.926	15.913
210	6.632	7.683	8.717	9.730	10.731	11.727	12.709	13.691	14.661	15.626
220	6.524	7.558	8.569	9.566	10.549	11.523	12.493	13.451	14.405	15.353
230	6.417	7.438	8.432	9.411	10.377	11.333	12.281	13.222	14.158	15.089
240	—	7.317	8.294	9.259	10.208	11.147	12.077	13.001	13.919	14.838
250	—	7.206	8.165	9.113	10.044	10.965	11.883	12.789	13.695	14.591
260	—	7.095	8.042	8.972	9.885	10.794	11.693	12.587	13.475	14.358
270	—	6.989	7.918	8.834	9.735	10.631	11.513	12.388	13.264	14.130
280	—	6.887	7.803	8.702	9.590	10.468	11.337	12.200	13.057	13.910
290	—	6.790	7.688	8.574	9.450	10.314	11.166	12.016	12.860	13.700
300	—	6.693	7.583	8.452	9.313	10.160	11.004	11.841	12.667	13.494
310	—	6.601	7.473	8.333	9.181	10.015	10.846	11.670	12.483	13.297
320	—	6.509	7.372	8.220	9.055	9.875	10.693	11.504	12.304	13.104
330	—	6.422	7.271	8.106	8.928	9.740	10.544	11.342	12.134	12.921
340	—	—	7.175	7.997	8.810	9.609	10.401	11.185	11.963	12.742
350	—	—	7.085	7.893	8.692	9.483	10.261	11.037	11.803	12.568
360	—	—	6.996	7.793	8.579	9.357	10.126	10.889	11.646	12.398
370	—	—	6.908	7.693	8.471	9.235	9.996	10.746	11.494	12.233
380	—	—	6.821	7.598	8.363	9.118	9.866	10.661	11.347	12.077
390	—	—	6.739	7.503	8.259	9.006	9.745	10.477	11.199	11.921
400	—	—	6.657	7.413	8.160	8.893	9.624	10.348	11.061	11.774
410	—	—	6.581	7.327	8.061	8.790	9.508	10.218	10.927	11.627
420	—	—	6.504	7.241	7.968	8.682	9.395	10.097	10.793	11.485
430	—	—	6.427	7.155	7.873	8.584	9.284	9.977	10.664	11.347

续表

$T/^{\circ}C$	$-\lg P(u)$									
	$E_a/[4.1840/(kJ \cdot mol^{-1})]$									
	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
100	20.811	22.038	23.262	24.784	25.702	26.919	28.129	29.342	30.552	31.761
110	20.333	21.530	22.719	23.910	25.097	26.284	27.464	28.646	29.826	31.004
120	19.871	21.043	22.206	23.366	24.524	25.679	26.834	27.986	29.135	30.283
130	19.438	20.579	21.716	22.845	23.978	25.107	26.235	27.356	28.480	29.602
140	19.023	20.136	21.248	22.351	23.457	24.560	25.661	26.757	27.855	28.951
150	18.628	19.716	20.802	21.885	22.963	24.041	25.115	26.190	27.257	28.327
160	18.252	19.315	20.376	21.434	22.587	23.543	24.592	25.643	26.690	27.738
170	17.890	18.930	19.947	21.002	22.038	23.067	24.095	25.120	26.145	27.161
180	17.545	18.564	19.579	20.592	21.602	22.610	23.620	24.624	25.625	26.627
190	17.214	18.211	19.205	20.200	21.189	22.174	23.162	24.145	25.129	26.109
200	16.896	17.876	18.848	19.821	20.793	21.761	22.723	23.688	24.651	25.612
210	16.592	17.550	18.504	19.461	20.410	21.361	22.306	23.249	24.194	25.134
220	16.296	17.237	18.179	19.100	20.044	20.975	21.902	22.827	23.751	24.678
230	16.015	16.938	17.862	18.779	19.693	20.606	21.516	22.424	23.330	24.235
240	15.746	16.652	17.555	18.454	19.556	20.250	21.143	22.034	22.922	23.815
250	15.487	16.375	17.260	18.147	19.026	19.907	20.784	21.661	22.533	23.407
260	15.232	16.107	16.970	17.848	18.715	19.579	20.437	21.298	22.156	23.013
270	14.991	15.853	16.707	17.559	18.413	19.260	20.104	20.952	21.793	22.632
280	14.754	15.603	16.444	17.283	18.128	18.953	19.784	20.615	21.443	22.270
290	14.535	15.362	16.190	17.017	17.839	18.655	19.474	20.291	21.107	21.916
300	14.316	15.130	15.945	16.758	17.564	18.371	19.178	19.976	20.779	21.580
310	14.106	14.907	15.709	16.504	17.302	18.096	18.885	19.675	20.465	21.248
320	13.901	14.693	15.478	16.264	17.048	17.825	18.605	19.383	20.159	20.929
330	13.705	14.484	15.255	16.028	16.799	17.568	18.334	19.100	19.862	20.624
340	13.512	14.279	15.042	15.802	16.564	17.320	18.073	18.825	19.575	20.323
350	13.325	14.083	14.833	15.584	16.329	17.076	17.821	18.559	19.301	20.035
360	13.147	13.891	14.633	15.371	16.107	16.841	17.573	18.303	19.031	19.757
370	12.973	13.705	14.437	15.163	15.890	16.615	17.334	18.055	18.770	19.488
380	12.803	13.527	14.246	14.963	15.677	16.393	17.104	17.812	18.517	19.223
390	12.639	13.353	14.064	14.768	15.473	16.176	16.878	17.578	18.271	18.967
400	12.479	13.184	13.882	14.582	15.274	15.968	16.656	17.348	18.037	18.720
410	12.323	13.020	13.709	14.395	15.084	15.765	16.440	17.127	17.803	18.481
420	12.171	12.860	13.541	14.218	14.893	15.570	16.241	16.910	17.578	18.247
430	12.025	12.705	13.376	14.046	14.715	15.376	16.038	16.702	17.362	18.018

续表

$T/°C$	$-\lg P(u)$								
	$E_a/[4.1840/(kJ \cdot mol^{-1})]$								
	50	52	54	56	58	60	62	64	66
100	32.968	34.175	35.375	36.579	37.782	38.984	40.184	41.382	42.581
110	32.164	33.353	34.528	35.701	36.869	38.040	39.211	40.380	41.548
120	31.430	32.574	33.724	34.867	36.008	37.150	38.290	39.429	40.568
130	30.722	31.837	32.954	34.073	35.183	36.298	37.413	38.524	39.635
140	30.041	31.124	32.226	33.313	34.403	35.491	36.579	37.663	38.747
150	29.396	30.462	31.528	32.592	33.657	34.719	35.781	36.841	37.904
160	28.780	29.822	30.865	31.904	32.945	33.983	35.023	36.057	37.094
170	28.192	29.211	30.229	31.246	32.267	33.282	34.296	35.309	36.322
180	27.627	28.626	29.625	30.619	31.613	32.606	33.599	34.592	35.583
190	27.086	28.066	29.041	30.014	30.991	31.962	32.941	33.907	34.877
200	26.573	27.527	28.484	29.440	30.395	31.345	32.298	33.250	34.201
210	26.073	27.014	27.950	28.888	29.822	30.753	31.689	32.519	33.552
220	25.598	26.519	27.437	28.354	29.270	30.189	31.103	32.015	32.927
230	25.138	26.041	26.942	27.846	28.744	29.642	30.538	31.434	32.328
240	24.701	25.585	26.469	27.351	28.237	29.117	29.996	30.875	31.753
250	24.276	25.143	26.013	26.879	27.747	28.610	29.476	30.337	31.199
260	23.869	24.723	25.571	26.424	27.275	28.125	28.973	29.819	30.665
270	23.475	24.312	25.147	25.986	26.820	27.657	28.489	29.320	30.151
280	23.095	23.919	24.741	25.562	26.383	27.203	28.022	28.794	29.656
290	22.728	23.538	24.348	25.152	25.959	26.766	27.572	28.374	29.177
300	22.374	23.172	23.964	24.759	25.553	26.343	27.135	27.926	28.714
310	22.034	22.814	23.597	24.380	25.156	25.936	26.717	27.492	28.268
320	21.702	22.474	23.244	24.009	24.777	25.544	26.307	27.073	27.837
330	21.384	22.143	22.900	23.652	24.407	25.161	25.914	26.668	27.419
340	21.075	21.820	22.564	23.307	24.050	24.795	25.535	26.275	27.014
350	20.774	21.507	22.242	22.972	23.706	24.434	25.165	25.894	26.623
360	20.483	21.207	21.929	22.651	23.371	24.090	24.809	25.525	26.243
370	20.200	20.915	21.625	22.338	23.045	23.756	24.461	25.269	25.875
380	19.926	20.629	21.330	22.034	22.732	23.430	24.126	24.823	25.518
390	19.661	20.355	21.047	21.734	22.424	23.115	23.801	24.487	25.172
400	19.416	20.085	20.770	21.448	22.131	22.805	23.484	24.160	24.836
410	19.155	19.825	20.501	21.170	21.838	22.510	23.176	23.842	24.511
420	18.912	19.575	20.237	20.897	21.561	22.220	22.877	23.534	24.196
430	18.674	19.328	19.980	20.638	21.289	21.938	22.587	23.235	23.882

参 考 文 献

[1] Flynn J H. Thermochim. Acta, 1992, 203(1): 519～526

[2] Vyazovkin S, Wight C A. Int. Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17(3): 407～433

[3] Prasad T P, Kanungo S B, Ray H S. Thermochim. Acta, 1992, 203(1): 503～514

[4] Coats A W, Redfern J P. Analyst, 1963, 88(1052): 906～924

[5] Tanaka H. Netsu Sokutei, 1992, 19 (1): 32

[6] Belichmeier J A, Cammenga H K, Schneider P B et al. Thermochim. Acta, 1998, 310: 147～151

[7] Brown M E, Brown R E. Thermochim. Acta, 2000, 357～358: 133～140

[8] Vyazovkin S. Thermochim. Acta, 1992, 211 (1): 181～187

[9] Maciejewski M J. Thermal Anal., 1988, 33: 1269

[10] Šesták J J. Thermal Anal., 1988, 33: 1263～1268

[11] Tanaka H. Thermochim. Acta, 1995, 267 (1): 29～44

[12] Brown M, Flynn R M, Flynn J H. Thermochim. Acta, 1995, 256(2): 477～483

[13] Vyazovkin S. Int. Reviews in Physical Chemistry, 2000, 19(1): 45～60

[14] Flynn J H. Thermochim. Acta, 1997, 300: 83～92

[15] Dollimore D, Tong P, Alexander K S et al. Thermochim. Acta, 1996, 282～283(1): 13～27; 290(1): 73～83

[16] Šesták J, Berggren G. Thermochim. Acta, 1971, 3: 1

[17] Brown M E et al. Reaction in the Solid-State, Elsevier: Amsterdam, 1980

[18] Šesták J. Thermophysical Properties of Solids, Elsevier: Amsterdam, 1984

[19] Galwey A K, Brown B E. Thermal Decomposition of Ionic Solid, Elsevier: Amsterdam, 1999

[20] Koga N et al. Netsu Sokutei, 1993, 20(4): 210

[21] Šesták J, Malek J. Solid State Ionics, 1993, 63～63: 245

[22] Koga N, Tanaka H J. Thermal. Anal., 1994, 41(2–3): 455～469

[23] Ortega A. Thermochim. Acta, 1996, 284(2): 379～387

[24] Malek J. Thermochim. Acta, 1995, 267: 61

[25] Cumbrera F L, Sanchez-Bajo F. Thermochim. Acta, 1995, 266(3): 315～330

[26] Koga N, Šesták J, Melek J. Thermochim. Acta, 1991, 188(2): 333～336

[27] Šesták J. J. Therm. Anal., 1990, 36(6): 1997～2007

[28] Koga N, Tanaka H. J. Phys. Chem., 1989, 93(23), 7793～7798

[29] Ozao R, Ochiai M. J. Ceram. Soc. Jpn., 1993, 101: 263

[30] Koga N, Malek J. Thermochim. Acta, 1996, 282/283: 69~80
[31] Gorbatchev V M. J. Therm. Anal., 1980, 18: 194
[32] Criado J M, Malek J, Gotor F J. Thermochim. Acta, 1990, 158(2): 205~213
[33] Koga N. Thermochim. Acta, 1994, 244(3): 1~20
[34] Lu Z R, Sun J P, Yang L et al. Thermochim. Acta, 1995, 255(1): 281~295; 1992, 210: 205
[35] Lu Z R, Yang L, Sun J P. J. Therm. Anal., 1995, 44(6): 1391~1399
[36] Flynn J H. J. Thermal. Anal., 1988, 34(1): 367~381
[37] Brown H E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, London: Chapman & Hall Ltd, 1988, 127
[38] Zsakó J, Arz H E. J. Thermal Anal., 1974, 6: 651
[39] Carrasco F. Thermochim. Acta, 1993, 213: 115
[40] Lu Z R, Yang L. Thermochim. Acta, 1991, 188(1): 135~142
[41] Criado J M, Ortega A. J. Therm. Anal., 1984, 29(6): 1225~1236
[42] Koga N, Tanaka H. Thermochim. Acta, 1991, 183(1): 125~136
[43] Lesnikovich A I, Levchik S. J. Therm. Anal., 1985, 30(1): 237~262; 1985, 30(3): 677~702
[44] Vyazovkin S, Wight C A. Phys. Chem., 1997, 101: 8279
[45] Ozawa T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38(11), 1881~1886
[46] Flynn J H, Wall L A. J. Polym. Sci. Part B, Polymer Letters, 1966, 4(5): 323~328
[47] Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29(11): 1702~1706
[48] Ozawa T. Thermochim. Acta, 1992, 203(1): 159~165
[49] Friedman H L. J. Polym. Sci., Part C, 1964, Part C, (6): 183~195
[50] Ozawa T. J. Therm. Anal., 1986, 31(3): 547~551
[51] Starink M. J. Thermochim. Acta, 1996, 288(1-2): 97~104
[52] Malek J, Smrcka V. Thermochim. Acta, 1991, 186(1): 153~169
[53] Malek J. Thermochim. Acta, 1992, 200(1): 257~269
[54] Malek J, Criado J M. Thermochim. Acta, 1994, 236(1): 187~197
[55] (a)Popescu C. Thermochim. Acta, 1996, 285(2): 309~323
(b) Zhang J J, Ren N, Bai J H. Chin. J. Chem., 2006, 24(3): 360~364
[56] Koga N. Thermochim. Acta, 1995, 258(1): 145~159
[57] Budrugeac P, Petre A L, Segal E. Thermochim. Acta, 1996, 275(2): 193~213
[58] Kim S, Park J K. Thermochim. Acta, 1995, 264(1): 137~156
[59] Viswanath S G, Gupta M C. Thermochim. Acta, 1996, 285(2): 259~267
[60] Li C R, Tang T B. Thermochim. Acta, 1999, 325: 43~46
[61] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S et al. Thermochim. Acta, 2000, 355: 125~143
[62] Wilburn F W, Dollimore D. Thermochim. Acta, 2000, 357~358: 141~145

[63] Dollimore D, Evans T A, Lee Y F et al. Thermochim. Acta, 1991, 188: 77; 1992, 196: 255; 1992, 198: 249
[64] Tomashevitch K V, Kalinin S V, Vertegel A A et al. Thermochim. Acta, 1998, 323: 101～107
[65] Serra R, Nomen R, Sempere J. J. Thermal Anal., 1998, 52: 933
[66] Lee Y F, Dollimore D. Thermochim. Acta, 1998, 323: 75～81
[67] Criado J M, Ortega A. Thermochim. Acta, 1994, 239(1): 1～6
[68] Ortega A. Thermochim. Acta, 1996, 276(1): 189～198
[69] Galway A K. Thermochim, Acta, 1994, 242(1): 259～264
[70] Hu R Z, Yang Z Q, Ling Y J. Thermochim. Acta, 1988, 123: 135
[71] Alves S S. Thermochim. Acta, 1990, 157(2): 249～257
[72] Malek J, Criado J M. Thermochim. Acta, 1990, 164(1): 199～209
[73] Ortega A, Perez-Maqueda L A, Criado J M. Thermochim. Acta, 1996, 282～293(1): 29～34
[74] Baram J, Erukhimovtch V. Thermochim. Acta, 1998, 323: 43～51
[75] Wilburn F W. Thermochim. Acta, 2000, 354: 99～105
[76] Sbirrazzuoli F C, Girault Y, Elegant L. Thermochim. Acta, 1995, 260: 147～164
[77] Flammersheim H J, Opfermann J. Thermochim. Acta, 1999, 337: 149～153
[78] Vyazovkin S, Dollimore D. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1996, 36: 42～45
[79] Tanaka H. Thermochim. Acta, 1995, 267: 29
[80] Baram J, Erukhimovitch V. Thermochim. Acta, 1998, 323: 43～51
[81] Roduit B, Maciejewski M, Baiker A. Thermochim. Acta, 1996,282/283: 101～109
[82] Rouquerol J. J. Therm. Anal., 1973, 5: 203
[83] Rouquerol J. Thermochim. Acta, 1989, 144(1-2): 209～224
[84] Ortega A, Akhouayri S, Rouguerol F et al. Thermochim. Acta, 1994, 235(2): 197～204; 247(2): 321～327
[85] Laureiro Y, Jerez A, Rouguerol F et al. Thermochim, Acta, 1996, 278(1): 165～173
[86] Ortega A, Akhouayri S, Rouguerol F et al. Thermochim. Acta, 1990, 163(1): 25～32
[87] Perez-Maqueda L A, Ortega A, Criado J M. Thermochim. Acta, 1996, 277(1): 165～173
[88] Parkes G M B, Barnes P A, Charsly E L et al. Thermochim. Acta, 2000, 354: 39～43
[89] Reading M. Trends. Polym. Sci., 1993, 8: 248.
[90] Blaine R L. Am. Lab., 1998, 30(1): 21
[91] Blaine R L, Hahn B K. J. Thermal Anal., 1998,54: 695
[92] Ozawa T. Thermochim. Acta, 2000, 356: 173～180
[93] Paulik F, Paulik J. Anal. Chim. Acta, 1973, 67: 437
[94] Tanaka H et al. J. Chem. Educ., 1995, 72: 251
[95] Wunderlich B. Thermochim. Acta, 2000, 355: 43～57

[96] 杨正权, 胡荣祖, 梁燕军, 李向东. 物理化学学报, 1986, 2(1): 13～21
[97] 杨正权, 胡荣祖. 计算机与应用化学, 1986, 3(4): 326～332
[98] Norwisz J. Thermochim. Acta, 1978, 25(1): 123～125
[99] 胡荣祖, 杨正权, 王亚平. 兵工学报 (火化工分册), 1983, (1): 1～15
[100] Blazejowski J. Thermochim. Acta, 1981, 48: 109～124
[101] Urbanovici E, Popescu C, Segal E. J. Therm. Anal. Cal., 1999, 55(1): 325～327
[102] Madhusudanan P M, Krishnan K, Ninan K N. Thermochim. Acta, 1986, 97: 189～201
[103] Van Tets A. Thermochim. Acta, 1976, 17: 372
[104] Frank-Kameneshii D A. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics, Princeton: Princeton University Press, 1955
[105] Coats A W, Redfern J P. Nature, 1964, 201(4914): 68～69
[106] Doyle C D. J. Apl. Polymer Sci., 1961, 5(15): 285～292
[107] Gorbatchev V M. J. Therm. Anal., 1975, 8(2): 349～350
[108] Lee T V, Beck S R. AIChE J., 1984, 30(3): 517～519
[109] Li Chung-Hsiung. AIChE J. 1985, 31(6): 1036～1038
[110] Agrawal R K. J. Therm. Anal., 1987, 32(1): 149～156
[111] Ran Q Y, Ye S. J. Therm. Anal., 1995, 44(5): 1147～1154
[112] 叶素, 冉全印. 中国化学会第六届溶液化学、热力学、热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992. 529
[113] 冯仰婕, 洪专, 邹文樵. 中国化学会第八届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 上海: 化学世界出版社, 1996, 343
[114] 袁军, 冯仰婕, 邹文樵等. 中国化学会第六届溶液化学、热力学、热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992, 530～531
[115] Zsakó J. J. Therm. Anal., 1975, 8(3): 593～596
[116] MacCallum J R, Tanner J. Eur. Polymer J., 1968, 4: 333
[117] Van Krevelen D W, Van Heerden C, Huntjens. Fuel, 1951, 30:253
[118] Broido A. J. Polymer Sci., Part A-2, 1969, 7(10): 1761～1773
[119] Luke Y L. Mathematical Functions and Their Approximations, New York: Academic Press, Inc., 1975, Chapter 13
[120] Senum G I, Yang R T. J. Therm. Anal., 1977, 11(3): 445～447
[121] Wolfram S. Mathematica-A system for Doing Mathematics by Computer, Massachusetts: Addison-Wesley, Reading, 1991, 686
[122] Bahder T B. Mathematica for Scientist and Engineers, Massachusetts: Addison-Wesley, Reading, 1995, 381
[123] Criado J M, Ortega A. Thermochim. Acta, 1981, 44: 239
[124] Reich L, Stivala S S. Thermochim. Acta, 1982, 52: 337
[125] Reich L, Stivala S S. Thermochim. Acta, 1982, 55: 385
[126] Vyazovkin S V, Romanovsky I S, Lesnikovich A I. J. Therm. Anal., 1988, 34: 239

[127] Vyazovkin S V, Lesnikovich A I, Romanovsky I S. J. Therm. Anal., 1988, 34: 609
[128] Criado J M, Gonzalez M, Ortega A et al. J. Therm. Anal., 1988, 34: 1387
[129] Urbanovici E, Segal E. Thermochim. Acta, 1989, 141: 9
[130] Malek J, Šesták J, Rouquerol F et al. J. Therm. Anal., 1992, 38: 71
[131] Malek J. Thermochim. Acta, 1993, 222: 105
[132] (a) Šesták J, Šatava V, Wendlandt W W. Thermochim. Acta, 1973, 7: 333
(b) Tang W J, Liu Y W, Zhang H et al. J. Therm. Anal. Cal. 2003, 74: 309～315
[133] Singh S D, Devi W G, Singh A K M et al. J. Therm. Anal. Cal., 2000, 61(3): 1013～1018
[134] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of Mathematical Functions, New York: Dover Publ., 1965
[135] Erdelyi A. Higher Transcendental Function, Vol. 2, New York: McGraw-Hill, 1953, Ch. 9
[136] Fike C T. Computer Evaluation of Mathematical Functions, New Jersey: Prentice Hall, 1968
[137] Action S F. Numerical Methods. New York: Harper and Row, 1970, Ch. 11
[138] Roy A, Roy K, Sil N C. J. Phys. B., 1980, 13: 3443
[139] Phadnis A B, Deshpande V V. Thermochim. Acta., 1983, 62(2-3): 361～367
[140] 冯仰婕, 陈炜, 邹文樵. 中国化学会第五届溶液化学、热力学、热化学、热分析学术论文报告会文集. 成都: 四川大学出版社, 1990, 584～585
[141] Eftimic E, Segal E. Thermochim, Acta, 1987, 111: 359～367
[142] 宁斌科, 杨正权, 刘蓉等. 火炸药学报, 2000, 23(1): 65～67
[143] Škvara F, Šesták J. J. Therm. Anal., 1975, 8(3): 477～489
[144] Zavkovic Z O. Thermochim. Acta, 1979, 32 (1-2): 205～211
[145] Segal E. Thermochim, Acta, 1982, 53(3): 365～367
[146] Zsakó J. J. Phys, Chem. 1968, 72(7): 2406～2411
[147] Horowitz H H, Metzger G. Anal. Chem. 1963, 35(10): 1464～1468
[148] (a) McCarty, Green. Instruction Manual for the Stanton Redcroft, Simultaneous TG-DSC, January, 1989
(b) Tang Wanjun, Liu Yuwen, Zhang Hen, Wang Cunxin, Thermochim. Acta, 2003, 408: 39～43
[149] Bagchi T P, Sen K P. Thermochim, Acta, 1981, 51(2-3): 175～189
[150] Hu R Z, Wu S X, Liang Y J et al. J. Therm. Anal. 44(4): 885～902
[151] Yang Z Q, Hu R Z, Xie Y. Thermochim. Acta, 1992, 195: 157～162
[152] Zhang T L, Hu R Z, Li F P. Thermochim. Acta, 1994, 244: 177～184
[153] 杨正权, 胡荣祖, 梁燕军. 非等温反应动力学中的数值方法, 1992. 28～51
[154] David T Y, Fong P H. Thermachim. Acta, 1977, 18(2): 161～170
[155] Newkirk A E. Anal. Chem., 1960, 32(12): 1558～1563

[156] Achar B N, Brindley G W, Sharp J H. Proc. Int. Clay Conf., Jerusalen, 1966, 1: 67
Sharp. J. H., Wendworth, S. A. Anal. Chem., 1969, 41(14): 2060~2062

[157] Friedman H L. J. Macromolecular Sci. (Chem.), 1967, 41: 57

[158] Reich L, Levi W. Macromolacular Reviews. Vol. 1, New York: Wiley-Interscience, 1968, 173

[159] Piloyan G O, Ryabchikov I D, Novikova O S. Nature, 1966, 212(5067): 1229

[160] Freeman E S, Carroll B. J. Phys. Chem. 1958, 62: 394

[161] Anderson D A, Freeman S E. J. Polymer Sci, 1961, 54: 253

[162] Vachuska J, Voboril M. Thermochim. Acta, 1971, 2: 379

[163] Rogers R N. Anal. Chem. 1972, 44(7): 1336~1337

[164] Rogers R N, Smith L C. Anal. Chem. 1967, 39(8): 1024~1025

[165] Rogers R N, Morris E D. Anal. Chem. 1966, 38(3): 412~413

[166] Borham B M, Olson F A. Thermochim. Acta, 1973, 6: 345~351

[167] Borehardt H J, Daniels F. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79(1): 41~46

[168] Fatemi N S, Whitehead R, Price D et al. Thermochim. Acta, 1984, 78: 437~440

[169] Šatava V. Thermochim. Acta, 1971, 2: 423

[170] Bagchi T P, Sen P K. Thermochim. Acta, 1981, 51(1): 175~189

[171] 潘云祥, 冯增媛, 吴衍荪. 全国热分析动力学和热动力学秋季研讨会论文摘要集. 南京: 林化研究所出版社, 1997, 23

[172] 潘云祥, 管翔颖, 冯增媛等. 无机化学学报, 1999, 15(2): 247~251

[173] 潘云祥, 管翔颖, 冯增媛等. 物理化学, 1998, 14(12): 1088

[174] Thomas J M, Clarke T A. J. Chem. Soc. (A), 1968, (2): 457~460

[175] 李靖华, 张桂恩. 河南师范大学学报 (自然科学版), 1991, 3: 40~45

[176] 李靖华, 张桂恩, 黄山. 高等学校化学学报, 1991, 12(11): 1513~1516

[177] 成庆堂, 席国喜, 李靖华. 河南师范大学学报 (自然科学版). 1992, 20(1): 60~65

[178] 李靖华, 张桂恩. 物理化学学报, 1992, 8(1): 123~127

[179] 李靖华, 张宇, 成庆堂. 化学学报, 1993, 51(6): 550~555

[180] 席国喜, 田圣军, 成庆堂等. 化学世界, 2000, 41(5): 254~258

[181] Malek J. Thermochim. Acta, 1989, 138(1-2): 337~346

[182] Criado J M, Malek J, Ortega A. Thermochim. Acta, 1989, 147(1-2): 377~385

[183] Leyko J, Maciejewski M, Szuniewicz R. J. Thermal Anal., 1979, 17(2): 263~273

[184] (a) Blazejowski J. Thermochim. Acta, 1981, 48: 109~124
(b) Zhang J J, Ren N. Chin. J. Chem., 2004, 22(12): 1459~1462
(c) 任宁, 张建军. 化学进展, 2006, 18(4): 410~416
(d) Zhang J J, Ren N, Bai J H, Xu S L, Int. J. Chem. Kinet. 2007, 39: 67~74
(e) Zhang J J, Ren N, Xu S L, Chin. J. Chem., 2007, 25: 125~128

[185] 胡荣祖, 宁斌科. 中国化学会第十届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 长沙: 中南大学出版社, 2000. 146~149

[186] 张建军, 刘贺喜, 郭永宏. 中国化学会第九届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1998, 380~381
[187] 林景雪, 魏莉萍, 马月琴. 中国化学会第九届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1998, 385~386
[188] 张建华, 刘洪国, 蒋本果等. 中国化学会第六届溶液化学、热力学、热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992. 366
[189] 陆振荣, 杨立, 曹正白等. 中国化学会第六届溶液化学, 热力学, 热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992, 369~370
[190] 成庆堂, 李靖华, 娄向东. 中国化学会第六届溶液化学, 热力学, 热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992, 388
[191] 李淑兰, 刘德信, 崔学桂等. 中国化学会第六届溶液化学, 热力学, 热化学和热分析学术论文报告会文集. 郑州: 郑州工学院出版社, 1992, 536
[192] 催学桂, 孙宏建, 刘德信等. 化学学报, 1993, 51: 346~351
[193] 潘云祥, 吴衍荪, 冯增媛等. 中国化学会第八届化学热力学和热分析学术论文报告会论文集. 上海: 化学世界出版社, 1996, 322~323
[194] 潘云祥, 冯增媛, 吴衍荪等. 中国化学会第八届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 上海: 化学世界出版社, 1996, 323~325
[195] 贾殿赠, 杨立新, 张琴芳等. 中国化学会第八届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 上海: 化学世界出版社, 1996, 332~333
[196] 贾殿赠, 单纯, 杨立新等. 中国化学会第八届化学热力学和热分析学术论文报告会文集. 上海: 化学世界出版社, 1996, 333~334
[197] Adonyi Z, Korosi G. Proc. 2nd European Symp. On Therm. Anal., 1981, 131~134
[198] Budrugeac P. J. Therm. Anal. Cal., 2002, 68: 131~139
[199] Vyazovkin S. J. Computational Chemistry, 2001, 22(2): 178~183
[200] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭等. 含能材料, 2007, 15(2): 97~100
[201] Eisenreich N, Pfeil A. Thermochim. Acta, 1983, 61(1-2): 13
[202] Eisenreich N. Doctorate dissertation, Technical University of Munich, 1978
[203] 宁斌科, 刘蓉, 杨正权等. 含能材料, 1998, 7(4): 162~165
[204] Ning B K, Liu R, Yang Z Q et al. J. Therm. Anal. Cal. 1999, 58 (2): 403~411
[205] Powell M J D. Comput. J., 1964, 7: 155
[206] Phillips G M, Taylor P J. Theory and Applications of Numerical Analysis. London and New York: Acadcmic Press, 1973, 50, 138
[207] 胡荣祖, 高胜利, 张海等. 陕西兵工, 2004, (1): 1~3
[208] Zhao F Q, Guo P J, Hu R Z et al. Chin. J. Chem., 2006, 24(5): 631~636
[209] Gimzewski E. Thermochim. Acta, 1992, 198(1): 133~140
[210] Hu R Z, Xie Y. Thermochim. Acta, 1993, 220: 271~275
[211] 胡荣祖, 吴善祥, 康冰等. 化学世界 (增刊), 1996, 37: 330~331
[212] Sharp J H, Brindey G W, Narahaki B N. J. Am. Ceram. Soc., 1966, 49: 379

[213] Hancock J D, Sharp J H. J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55(2): 74
[214] Avrami M. J. Chem. Phys., 1939, 7(12): 1103～1112
[215] Tan S S, Su A H, Li W H et al. J. Polym. Sci, Part B: Polym Phys., 2000, 38(1): 53～60
[216] Tobin M C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edi., 1974, 12(2): 399～406
[217] Tobin M C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edi., 1976, 14(12): 2253～2257
[218] Tobin M C. J. Polym. Sci, Polym. Phys, Edi., 1977, 15(12): 2269～2270
[219] AD774259. 1973, 31
[220] Hu R Z, Wang X W, Yang Z Q et al. 9th Symp. Chem. Probl. Connected Stabil Explos, Margretetorp Sweden, 1993, 275～281
[221] (a) 谢苗诺夫, H. H. 论化学动力学和反应能力的几个问题. 北京: 科学出版社, 1962
(b) 杨正权, 胡荣祖, 火炸药学报, 1999, (1): 53～55
[222] 胡荣祖, 杨正权, 梁燕军等. 爆炸与冲击, 1987, 7(4): 348～351
[223] Xie Y, Hu R Z, Yang C Q et al. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17(6): 298～302
[224] Liu R, Ning B K, Wang Y et al. J. Therm. Anal. Cal., 1999, 58: 369～373
[225] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y et al. Thermochim. Acta, 1994, 244(3): 171～176
[226] Hu R Z, Xie Y, Wu S X et al. 10th Symp.Chem. Probl. Connected stabl. Explos. Margretetorp, Sweden, 28May 1 June, 1995
[227] Zhang T L, Hu R Z, Li F P. Theory and Practice of energetic materials, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, 1996, 144～147
[228] 胡荣祖, 孙莉霞, 吴善祥等. 炸药试验方法 GJB 772A–97, 自发火温度, DTA 和 DSC 法, (方法 505.1). 北京: 国防科工委标准出版社, 1997, 181～183
[229] 胡荣祖, 张海, 夏志明等. 含能材料, 2003, 11(3): 130～133
[230] 王耘, 冯长根, 郑绕. 含能材料, 2000, 8(3): 119～121
[231] Zhang H, Xia Z M, Guo P J et al. J. Hazardous Materials, 2002, A94: 205～210
[232] Hu R Z, Guo P J, Gao S L et al. J. Polymer Scence, 2003, 21(3): 285～289
[233] Smith L C. Thermochim. Acta, 1975, 13: 1～6
[234] 中华人民共和国国家标准 GB 6425—86, 1986
[235] Zhang J J, Ren N, Bai J H. Chem. Res. Chinese U. 2005, 21(4): 501～504
[236] Zhang J J, Wang R F, Li H M et al. Chin. J. Chem., 2005, 23(5): 646～650
[237] Jiao B J, Chen S P, H R Z et al. J. Rare Earths, 2005, 23, suppl.: 82～85
[238] Yang Dsuo, Ma H X, Hu R Z et al. J. Molecular Structure, 2005, 799: 49～54
[239] Zhao F Q, Hu R Z, Chen P et al. The 18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics(ICCT) and Thermal Analysis, Beijing, 2004, 382
[240] Chen P, Zhao F Q, Luo Y et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1056～1063
[241] 张建军, 白继海, 张秀芳等. 分析化学, 2003, 31(6): 726～730
[242] 张建军, 魏海玉, 任志强. 无机化学学报, 2001, 17(2): 279～284

[243] Hu R Z, Chen S P, Gao S L et al. J. Hazardous Materials, 2005, A117: 103～110
[244] Ma H X, Song J R, Xiao H M et al. J. Hazardous Materials, 2006, A128: 116～121
[245] Guo P J, Jiao B J, Chen S P et al. Science in China Ser. B Chemistry, 2005,48 supp: 83～87
[246] Chen P, Zhao F Q, Luo Y et al. Chem. Res. Chinese U. 2005, 21(1): 100～103
[247] Zhao F Q, Chen P, Hu R Z et al. J. Hazardous Materials, 2004, A113: 67～71
[248] Zhao F Q, Hu R Z, Chen P et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 649～652
[249] Zhao F Q, Chen P, Yuan H A et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 136～141
[250] Chen S P, Hu R Z, Song J R et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 658～660
[251] Chen P, Zhao F Q, Luo Y et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1056～1063
[252] Chen P, Zhao F Q, Luo Y et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1078～1082
[253] Hu R Z, Song J R, Zhao F Q et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1083～1086
[254] Jiao B J, Zhao F Q, Meng X X et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1102～1108
[255] Zhang J Q, Hu R Z, Zhu C H et al. Thermochim. Acta, 1997, 298: 31～35
[256] He S Y, Liu Y, Zhao J S et al. Chin. J. Chem., 2003, 21: 139～145
[257] Zhang J J, Wang R F, Li J B et al. J. Therm. Anal. Cal., 2001, 65: 241～248
[258] Zhao F Q, Hu R Z, Gao H X et al. In: Bronna E (ed). New developments in Hazardous Materials Research, Chapter 4, Nova Science Publishers, 2006, 93～126
[259] 胡荣祖, 路桂娥, 江劲勇等. 陕西兵工, 2007, (2): 5～7
[260] Hu R Z, Xie J J. Symposium on Compatibility of plastics/materials with explosives and processing explosives, American Defense Preparedness Association Press, Blacksburg, Virginia, 14～16 October, 1980, 335～348
[261] 孙远华, 张同来, 张建国等. 物理化学学报, 2006, 22(6): 649～652
[262] 胡晓春, 张同来, 张建国等. 火炸药学报, 2006, 29(6): 33～37
[263] Zhao F Q, Gao H X, Hu R Z et al. Chin. Chem. Letters, 2006, 17(5): 667～670
[264] 刘义, 冯英, 谢昌礼等. 化学学报, 1996, 54: 1170～1176
[265] Zhao F Q, Heng S Y, Hu R Z et al. J. Hazardous Materials, 2007, 145: 45～50
[266] Zhao F Q, Hu R Z, Song J R et al. Russian Journal of Physical Chemistry, 2006, 80(7): 1034～1036
[267] Gao H X, Zhao F Q, Hu R Z et al. Chin. J. Chen. 2006, 24: 177～181
[268] Ma H X, Song J R, Xiao H M et al. Journal of Hazardous Materials, 2006, A128: 116～121
[269] Chen P, Zhao F Q, Luo Y et al. Chem. Res. Chin. U., 2005, 21(1): 100～103
[270] Zhao F Q, Chen P, Hu R Z et al. J. Hazardous Materials, 2006, A133: 67～71
[271] Hu R Z, Zhao F Q, Wang B Z et al. Chin. J. Chem., 2004, 22: 1075～1077
[272] Hu R Z, Yang D S, Gao S L, et al. Chem. Res. Chin. U., 2004, 20(5): 624～626
[273] Hu R Z, Chen S P, Gao S L et al. Chem. Res. Chin. U., 2004, 20(5): 631～636
[274] Hu R Z, Song J R, Zhao F Q et al. Chin. J. Chem. Phys., 2004, 17(6): 783～786

[275] Zhao F Q, Hu R Z, Chen P et al. Chin. J. Explosive & Propellants, 2004, 27(1): 68～73

[276] 陈沛, 赵凤起, 罗阳等. 化学学报, 2004, 62(13): 1197～1204

[277] Ning B K, Song J R, Hu R Z et al. Thermochim. Acta, 2000, 352～353: 133～139

[278] Hu R Z, Yang D S, Zhao H A et al. Thermochim. Acta, 2002, 389: 65～69

[279] Hu R Z, Yang D S, Gao S L et al. Journal of Hazardous Materials, 2003, A102: 147～153

[280] Li H Y, Hu R Z, Yang D S et al. Chin. J. Chem., 2002, 20: 1494～1498

[281] Chen S P, Hu R Z, Song J R et al. Chin. J. Chem., 2003, 21: 1419～1421

[282] Guo P J, Hu R Z, Zhang H et al. Chem. Res. Chinese U., 2004, 20(2): 163～165

[283] Ning B K, Hu R Z, Zhang H et al. Thermochim. Acta, 2004, 416: 47～50

[284] 胡荣祖, 董海山, 高胜利等. 含能材料, 2002, 10 (4): 165～167

[285] 董海山, 胡荣祖, 姚朴等. 含能材料热谱集. 北京: 国防工业出版社, 2002